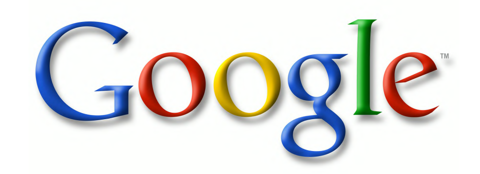
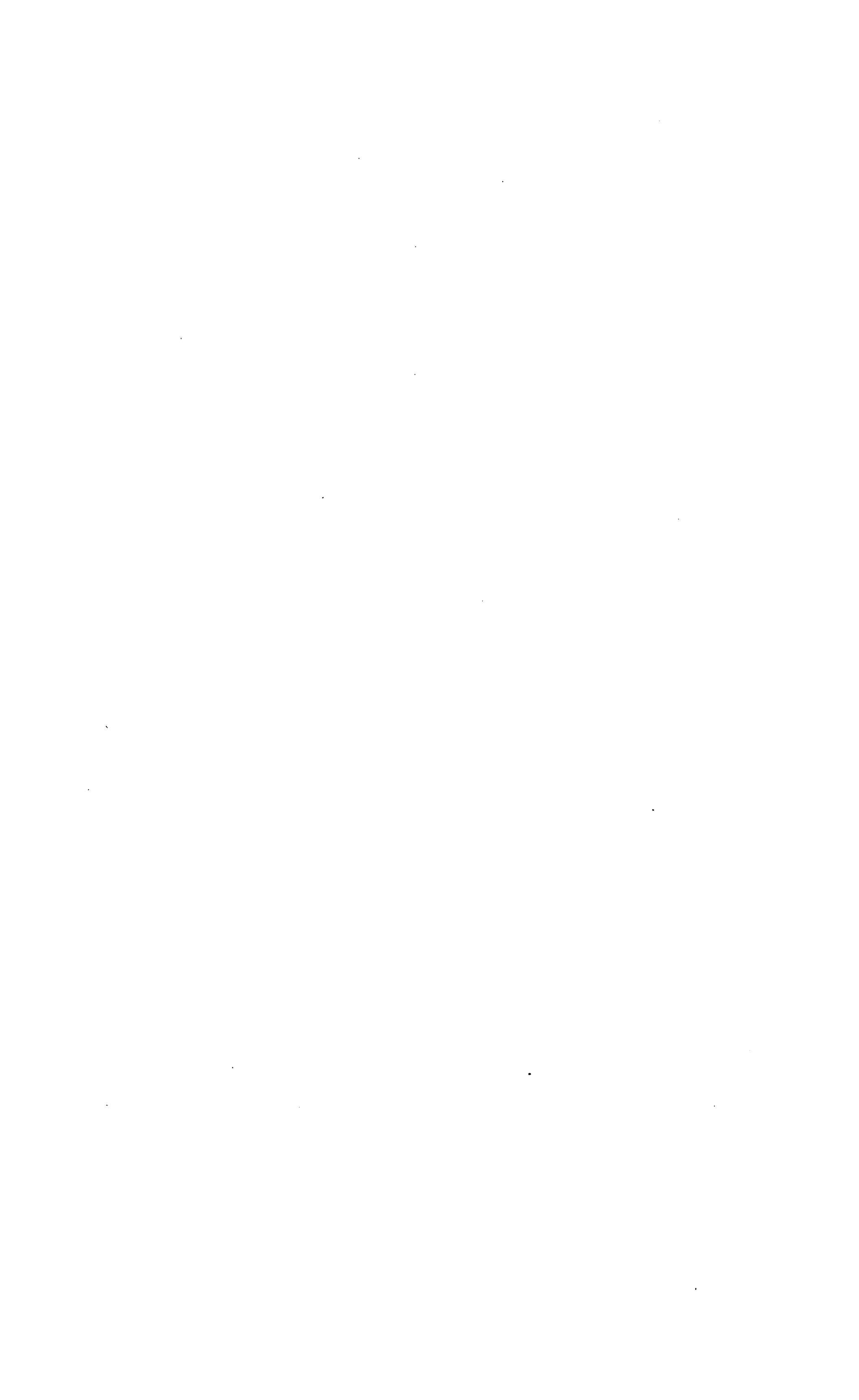


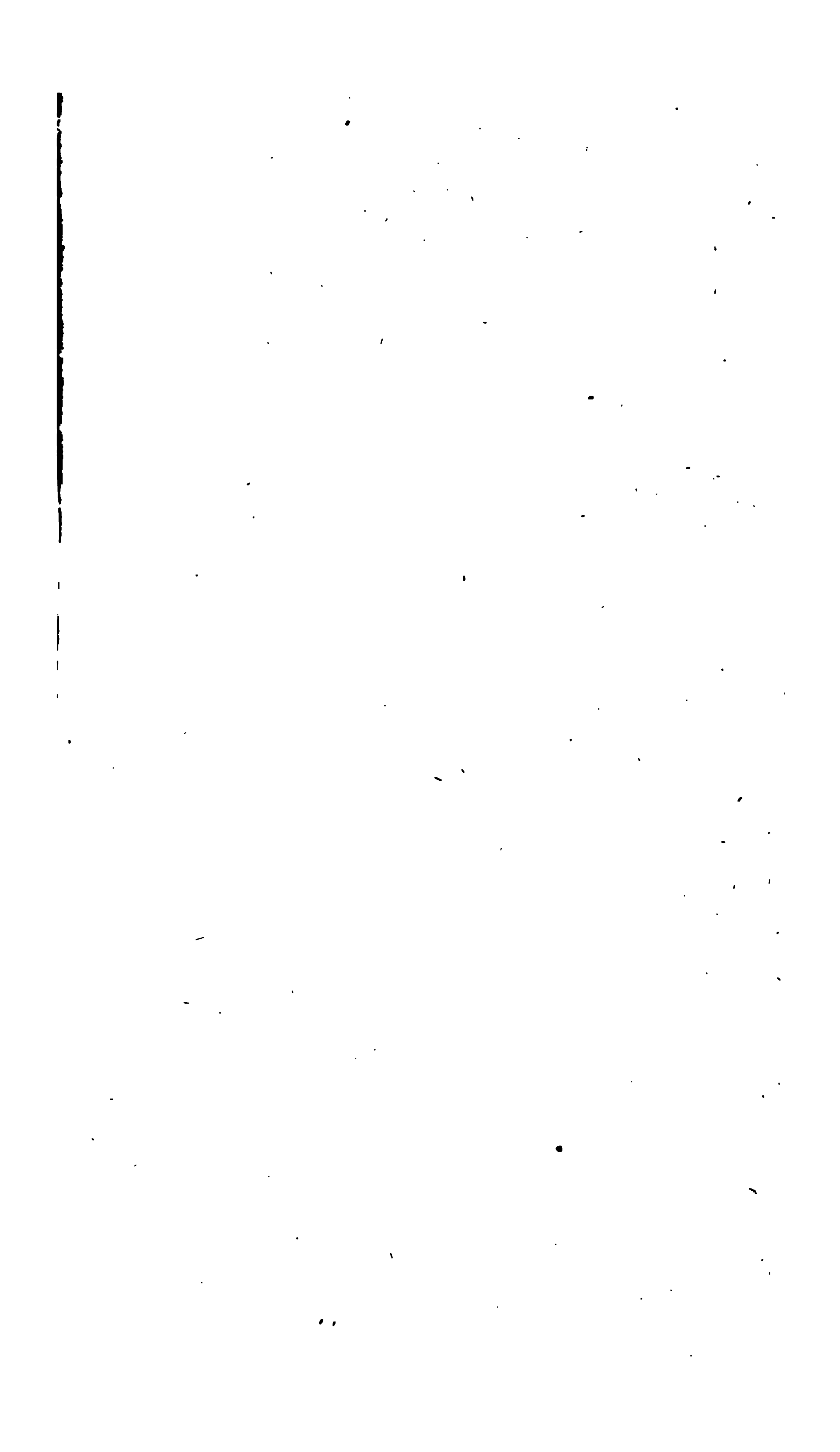

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06906852 0











JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

ARTUS, BIEWEND, BREITHAUPT, DÖBEREINER, GERHARDT, HÜNEFELD, LAMPADIUS, LUEDERSDORF, MARCHAND.

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

FÜNFZEHNTER BAND.

LEIPZIG 1838.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

JAHRGANG 1838.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1838.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des fünfzehnten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

I.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol, und die daraus hervorgehenden Producte.

Von

RICHARD FELIX MARCHAND.

Eine grosse Anzahl ausgezeichneter Gelehrter hat sich bemüht, die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol und die daraus hervorgehenden Producte zu studiren. Es zeichnen sich namentlich die Arbeiten von Th. de Saussure, von Sérullas, Hennell, Dumas und Boullay, Magnus, Liebig und Mitscherlich über diesen Gegenstand aus. Dennoch ist er keineswegs erschöpft; und während die einen der genannten Gelehrten sich namentlich mit der Bildung und Zusammensetzung der Aetherschwefelsäure beschäftigt haben, richteten die andern ihr Augenmerk besonders auf die Aetherbildung und die Erklärung der dabei stattfindenden Processe. Das Weinöl ist bis jetzt nur von Sérullas und Hennell untersucht worden. Ihre Resultate sind allgemein angenommen worden, während sie es sind, die am allermeisten einer genauen Revision bedurften.

Die Untersuchungen über die Aetherschwefelsäure und die Salze dieser merkwürdigen Verbindung, von denen ich früher Rechenschaft gegeben habe, liegen dem genannten Gegenstande so nahe, oder machen vielmehr einen so innigen Theil desselben aus, dass es nicht möglich war, nicht genauer auf ihn einzugehen. Das Wenige, was ich dabei aufgefunden habe, und was ich der Aufmerksamkeit der Chemiker werth halten möchte, theile ich in nachstehender Abhandlung mit.

Zuvor muss ich bemerken, dass ich die Einwirkung der *wasserfreien Schwefelsäure* auf den Alkohol und Aether hierbei übergehen werde; es wird sich im Verlauf der Zeit eine Gelegenheit finden, darauf zurückzukommen. Der Entdekker der Aethionsäure ist in diesem Augenblicke mit einer ausführlichen Untersuchung derselben beschäftigt, welche die Widersprüche lösen wird, die sich hierüber erhoben haben. Ich





JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

ARTUS, BIEWEND, BREITHAUPT, DÖBEREINER, GERHARDT, HÜNEFELD, LAMPADIUS, LUEDERSDORF, MARCHAND.

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

FÜNFZEHNTER BAND.

LEIPZIG 1838.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

JAHRGANG 1838.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1838.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

werde das Erscheinen der Arbeit meines berühmten Freundes abwarten, ehe ich die meinigen hierüber fortsetze.

I. *Aetherschwefelsäure.*

Vermischt man englische Schwefelsäure ($\dddot{S}_2\ \dot{H}$) mit absolutem Alkohol, unter der Vorsicht, dass dabei eine jede Erwärmung vermieden wird, so erhält man bekanntlich ein Gemisch von Aetherschwefelsäure, verdünnter Schwefelsäure und, war Alkohol im Ueberschuss vorhanden, von unverändertem Alkohol:

$$_2\dddot{S}\ _4\dot{H};\ +\ _2\dddot{S}\ _4C\ _{10}HO\ +\ \dot{H},\ +\ \text{Alkohol.}$$

Magnus *) hat durch höchst genaue Versuche bewiesen, dass die Schwefelsäure zur Hälfte in Aetherschwefelsäure umgewandelt wird, während die andere Hälfte so viel Wasser aufnimmt als sie schon besitzt, also so verdünnt wird, dass sie nicht mehr im Stande ist, auf den überschüssigen Alkohol zu wirken, daher denn auch beide sich ungeändert in der Mischung befinden. Zu einer Zeit, als es nöthig schien, die Ansicht, *Alkohol* sei in der Aetherschwefelsäure enthalten, zu vertheidigen, suchte Magnus gerade in diesem Umstande einen Beweis für seine Ansicht. Er erkannte mit vielem Scharfsinne die Richtigkeit des oben aufgestellten Schema's und sah sehr wohl, dass $_4C\ _{10}HO + \dot{H}$ mit der Schwefelsäure verbunden wären. Ein Jeder weiss, dass durch diese Formel der Alkohol dargestellt wird, es schien daher nichts mehr bewiesen, als dass in der neugebildeten Säure Alkohol vorhanden sei. Um so weniger glaubte er Aether darin vermuthen zu dürfen, da sonst die Bildung von $_2\dddot{S}\ _5\dot{H}$ hätte stattfinden müssen, eine Verbindung, die nicht die geringste Wahrscheinlichkeit für sich hat. Die Aetherschwefelsäure kann indessen im freien Zustande nicht bestehen, ohne Wasser chemisch gebunden aufzunehmen, daher denn die Formel

$$_2\dddot{S}\ _4C\ _{10}HO + \dot{H}$$

in der That die Säure ausdrückt, welche in dem Gemisch enthalten ist. Wir kennen nur wenig organische Säuren, welche im freien Zustande ohne chemisch gebundenes Wasser, oder richtiger, welche überhaupt im freien Zustande bestehen

*) Poggend. Ann. XXVII. 374.

könnten; weshalb sollten wir es hier vermuthen? Glaubten wir Alkohol in der Aetherschwefelsäure annehmen zu müssen, so wäre diese Betrachtung hinreichend, uns gegen eine solche Annahme misstrauisch zu machen. Das Gemisch aus Schwefelsäure und Alkohol würden wir uns vorzustellen haben als:

$$_2\dddot{S}\;_3\dot{H}; + {}_2\dddot{S}\;_4C\;_{12}H\;_2O + \dot{H}$$

Die Verbindung $_2\dddot{S}\;_3\dot{H}$ ist nun zwar vorhanden, kann sogar krystallisirt erhalten werden, besitzt indessen eine so geringe Stabilität, dass sie ohne Zweifel sich in $_2\dddot{S}\;_4\dot{H}$ umzuwandeln suchen würde. Und in der That hat die englische Schwefelsäure erst dann völlig das Vermögen verloren, *in der Kälte* mit dem Alkohol Aetherschwefelsäure zu bilden, wenn sie mit eben so viel Wasser verdünnt worden ist als sie schon enthält, so dass, wenn man durch Vermischen von englischer Schwefelsäure mit Wasser eine Säure bereitet, welche durch $_2\dddot{S}\;_3Aq.$ repräsentirt wird, man genau so viel Aetherschwefelsäure erhält, als ob man die Hälfte der englischen Schwefelsäure für sich angewendet hätte.

Dieser Ansicht widersprechend oder wenigstens damit nicht zu vereinigen scheint die Thatsache, deren Liebig *) erwähnt und die ich selbst vielfach Gelegenheit hatte zu beobachten, nämlich dass die erwähnte Mischung von Alkohol und Schwefelsäure mehr Aetherschwefelsäure liefere, wenn sie mit einem Ueberschuss an Alkohol erhitzt wird, eben so, dass verdünnte Schwefelsäure mit Alkohol die neue Säure liefere, wenn nur die Mischung eine längere Zeit hindurch einer höhern Temperatur ausgesetzt bleibt. Dasselbe findet natürlicher Weise bei einem Gemisch von englischer Schwefelsäure und gewöhnlichem Weingeist statt.

Wenn die Bildung der Aetherschwefelsäure in der That nur auf einer Wasserentziehung beruht, sollte man meinen, so kann sich die Menge der neuen Säure nicht durch Erhöhung der Temperatur vermehren, im Gegentheil müsste sie sich vermindern, da man ja die Neigung derselben kennt, sich in der Hitze zu zersetzen, eine Erscheinung, von der man weiss, dass auf ihr allein die Aetherbildung beruht. Man könnte zwar an-

*) Liebig u. Poggendorff Handwörterbuch. Bd. I. p. 111.

nehmen, die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser stiege mit der Erhöhung der Temperatur, so dass sie bei 100° C. vielleicht suchte $_2\ddot{S}\ _6\dot{H}$ zu bilden, während bei gewöhnlicher Temperatur nur $_2\ddot{S}\ _4\dot{H}$ entstände; diess würde freilich eine Vermehrung der neuen Säure zur Folge haben können: dass diess aber nicht der Fall ist, ersieht man sehr leicht daraus, dass man durch Hitze im Stande ist, selbst $_2\ddot{S}\ _4\dot{H}$ in die gewöhnliche englische Schwefelsäure umzuändern. Uebersieht man jedoch den Vorgang der Sache genauer, so erkennt man sehr leicht den Grund dieser Erscheinung. Erhält man nämlich ein Gemisch aus concentrirter Schwefelsäure und absolutem Alkohol, den letzteren im Ueberschuss angewendet, mehrere Stunden hindurch in einem Destillationsapparat, genau bei der Temperatur zwischen 100 und 110°, einer Temperatur, bei der die Aetherbildung noch nicht beginnt, und fängt die langsam übergehenden Flüssigkeiten sorgfältig auf, so findet man dieselben keineswegs, wie man vermuthen könnte, aus absolutem Alkohol bestehend, sondern diesem ist stets eine grosse Menge Wasser beigemischt. Wenn nun gleich der Alkohol einen bedeutend geringern Siedepunct besitzt als das Wasser, man daher vielleicht vermuthen könnte, dass aller Alkohol zuerst abdestilliren müsste, ehe das Wasser begönne überzugehen, so ist es doch eine allgemein bekannte Thatsache, dass man aus wasserhaltigem Alkohol durch blosse Destillation niemals absoluten Alkohol erhalten kann. Da nun mit der Verdampfung des Alkohols zugleich die vom Wasser stattfindet, so ist sehr natürlich, dass dadurch die Schwefelsäure ($_2\ddot{S}\ _4\dot{H}$) concentrirt wird, also von Neuem das Vermögen erlangt, Aetherschwefelsäure zu bilden. Vortheilhaft habe ich übrigens dieses Verfahren kaum gefunden. Man thut am besten, bei dem niedrigen Preise des absoluten Alkohols, stets diesen in dem gehörigen Verhältniss mit der Schwefelsäure so zu mischen, dass die Temperatur des Gemisches nicht über 60—70° C. steigt.

Es würde hier der Ort sein, Einiges über die Constitution der Aetherschwefelsäure und verwandte Verbindungen anzuführen; da es jedoch dazu nöthig ist, auch diese noch genauer kennen zu lernen, so werde ich später auf diesen Gegenstand zurückkommen. Ich bin in diesem Augenblick lebhaft mit dem

Studium derselben beschäftigt und hoffe bald genauere Rechenschaft über eine Ansicht geben zu können, auf deren kurze Erwähnung ich mich hier beschränken werde.

Die Aetherschwefelsäure besteht in ihrem wasserfreien Zustande aus $_2\dddot{S}\ _4C\ _{10}HO$, also aus zwei Atomen wasserfreier Schwefelsäure und einem Atom einer organischen Substanz, deren Elemente dieselben sind, wie wir sie im Aether vorfinden. Man hat daraus den Schluss gezogen, dass in der That Aether und wasserfreie Schwefelsäure in der Aetherschwefelsäure vorhanden seien; man ist sogar noch weiter gegangen, man hat die Aetherschwefelsäure geradezu für ein saures Salz und die ätherschwefelsauren Salze für Doppelsalze erklärt. Gegen diese Annahme spricht unter andern die basische Verbindung dieser Säure mit dem Bleioxyd, welche ein Doppelsalz darbieten würde, wo auf der einen Seite bei einer gleichen Menge Säure noch einmal so viel Basis wäre als auf der andern:

$$\dddot{S}\ \dot{A} + \dddot{S}\ _2\dot{P}b.$$

Es ist überhaupt sehr schwierig, sich vorzustellen, dass in der That Schwefelsäure als solche mit dem Aether verbunden sei. Wir wissen, dass Schwefelsäure in ihren auflöslichen Verbindungen mit Baryt einen unlöslichen Niederschlag giebt; hier sehen wir ein auflösliches Barytsalz und nehmen dennoch Schwefelsäure darin an. Wenn die Verwandtschaft des Aethers zur Schwefelsäure so mächtig wäre, dass wir glauben könnten, die des Baryts zu dieser Säure sei dadurch überwunden worden, so könnte uns diese Ansicht eher für sich gewinnen, aber da wir im Gegentheil sehen, dass die Verwandtschaft des Aethers zu der Säure so schwach ist, dass eine unbedeutende Temperaturerhöhung beide Substanzen trennen kann, so begehen wir mit jener Annahme eine grosse Inconsequenz; und wir dürfen hier eben so wenig die Schwefelsäure als fertig gebildet ansehen, als wir es in dem Sulfamid dürfen. Ich glaube vielmehr, wir müssen, ähnlich wie bei dieser Verbindung, annehmen, der Schwefel befinde sich in einer uns unbekannten Vereinigung mit der organischen Substanz, welche geneigt ist, bei ihrer Zerlegung in Aether oder Alkohol sich zu verwandeln, während der Schwefel sich mit dem Sauerstoff zu Schwefelsäure verbindet.

Wir können uns diese Säure sehr wohl folgendermaassen vorstellen:

$$C_4\ H_{10}\ S_2 + O_7$$

und die wasserhaltige Säure als:

$$C_4\ H_{10}\ S_2 + O_7; + H_2\ O.$$

Die Existenz des Mercaptans hat für diese Ansicht ein grosses Gewicht.

Diese Annahme würde für die Aethionsäure nach der bis jetzt angenommenen Zusammensetzung die Formel

$$C_4\ H_{10}\ S_2 + O_6$$

geben; vielleicht würde dieser Umstand hinreichen, zu erklären, weshalb die Salze der einen Säure, mit Kali geschmolzen, schwefelsaures Kali bilden, während bei der andern Säure schwefligsaures entsteht. Indessen glaube ich nicht, dass diese in der That etwas gewaltsame Reaction uns berechtigen möchte, die Verschiedenheit der Zusammensetzung beider Säuren zu erweisen, ohne dass die Elementaranalyse es zuvor gethan hätte.

Die Entstehungsweise der Aetherschwefelsäure hat man bisher auf einem scheinbar äusserst einfachen Wege zu erklären gesucht. Man hat angenommen, die Schwefelsäure scheide aus der organischen Substanz ein Atom Wasser aus, mit welchem sich die andere Portion Schwefelsäure verbinde, während jene, gleichfalls ihr Wasser abgebend, in wasserfreie Säure verwandelt und diese nun mit fünf Atomen Wasser verbunden werde:

$$\dddot{S}_2\ \dot{H}_5 + \dddot{S}_2\ C_4\ H_{10}\ O.$$

Da aber, wie bemerkt, die neue Säure ohne Wasser nicht bestehen kann, so nimmt sie wiederum ein Atom Wasser auf, und es entsteht jetzt erst:

$$\dddot{S}_2\ \dot{H}_4; + \dddot{S}_2\ C_4\ H_{10}\ O + \dot{H}.$$

Man sieht, dass das eine Atom Wasser auf diese Weise gleichsam hin und her geschoben wird und dass diese Annahme wirklich nicht so einfach ist, wie sie im ersten Augenblick erscheint.

Es wird uns in der That leicht, eine einfachere Erklärungsweise aufzufinden. Stellen wir uns die Mischung aus Schwefelsäure und Alkohol vor, so können wir diese bezeichnen als:

$$\underbrace{{}_2\dddot{S}\ {}_2\dot{H}, + {}_2\dot{H}}\ \underbrace{{}_2\dddot{S} + {}_4C\ {}_{12}H\ {}_2O.}$$

Diese zerlegt sich in:

$${}_2\dddot{S}\ {}_4\dot{H}; + {}_2S\ {}_6O + {}_4C\ {}_{12}H\ {}_2O.$$

In dem zweiten Gliede verbinden sich ${}_{1}H$ mit ${}_{2}O$ aus der Schwefelsäure, und es bilden sich:

$$ {}_{2}S\ {}_{5}O + {}_{4}C\ {}_{10}H\ {}_{2}O + \dot{H} \text{ oder} $$
$$ C_4\ H_{10}\ S_2 + O_7 + \dot{H}. $$

Wenn wir den Alkohol analog dem Mercaptan, dem Alkarsin, dem Bittermandelöl zusammengesetzt betrachten,

$$ C_4\ H_{10}\ O_2 + H_2, $$

so gewinnt diese Ansicht noch mehr Wahrscheinlichkeit und Einfachheit und erlaubt überdiess eine Analogie mit der Benzinschwefelsäure, welche wir sonst vergeblich aufsuchen würden. Es wird von den künftigen Erfahrungen in diesem Felde abhängen, ob diese Erklärungsweise anzunehmen oder zu verwerfen sei.

II. *Aether.*

Lässt man durch Alkohol Fluorborgas streichen, so setzt sich Borsäure ab, Boronfluorwasserstoffsäure bildet sich und zugleich entsteht Aether. Dasselbe geschieht durch *sehr anhaltendes* Hindurchleiten von Fluorkiesel. Kieselsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure und Aether werden gebildet. Destillirt man Zinkchlorid und Zinnchlorür mit Alkohol, so entsteht gleichfalls Aether. Man sieht, die Aetherbildung in diesen Fällen beruht auf weiter nichts als einer Wasserentziehung.

Anders verhält es sich bei Erzeugung des Aethers durch Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arseniksäure. Hier muss die Bildung der Aetherschwefelsäure, Aetherphosphorsäure und Aetherarseniksäure stets vorangehen. Die Beweise für diese Ansicht sind von Liebig weitläuftig auseinandergesetzt worden, so dass ich dieselben nicht zu wiederholen brauche. Ich will nur noch einen hierauf bezüglichen Versuch anführen. Man hat vermuthet, dass der Alkohol bei einer Temperatur von 120°—130° schon von selbst in Aether und Wasser zerfiele, ohne dass die Dazwischenkunft von Schwefelsäure dazu nöthig wäre. Ich leitete deshalb Alkoholdämpfe durch eine mit Glasstücken angefüllte Porcellanröhre, welche in jener Temperatur erhalten wurde. Sie gingen indessen unverändert hindurch und erlitten erst eine Zerlegung in der Dunkelrothglühhitze. Die Producte waren dann, wie sich voraussehen liess, Aldehyd, Kohlenwasserstoffe und Wasser. Ich glaube daher, die Aetherbildungstheorie, wie sie von

Liebig aufgestellt ist, entspricht vollkommen den Anforderungen, die man an eine chemische Theorie zu machen berechtigt ist.

III. *Weinöl.*

Dieser Körper war es hauptsächlich, dem ich bei der gegenwärtigen Untersuchung meine Aufmerksamkeit zuwenden zu müssen glaubte. Es bildet sich derselbe schon beim Vermischen des Alkohols mit Schwefelsäure, aber in äusserst geringer Menge, doch so, dass er die Mischung immer trübt, namentlich bei Zusatz von Wasser. Nach und nach löst er sich indessen im Wasser, namentlich dem weingeisthaltigen, auf, so dass man nicht im Stande ist, ihn durch dasselbe zu trennen. Durch Destillation gelingt es, sich diesen Körper in äusserst geringer Menge zu verschaffen. Mitscherlich nimmt an, dass er erst durch die Destillation gebildet werde; dann müsste er entweder sich in der erhitzten Mischung in grösserer Quantität befinden, was nicht der Fall ist, oder er müsste durch die Stoffe, welche gleichzeitig sich bei der Destillation erzeugen, entstehen. Diese sind schweflige Säure, ölbildendes Gas, Kohlensäure, Alkohol und Aether. Ich leitete diese Körper durch eine heisse mit Glasstücken gefüllte Röhre, ohne jedoch die geringste Menge des Oels zu erhalten.

Leichter verschafft man sich diese Verbindung durch Destillation der trocknen ätherschwefelsauren Salze und namentlich des basisch-ätherschwefelsauren Bleioxydes. Liebig schreibt vor, die Salze mit trocknem kaustischem Kalk zu mengen und so zu destilliren. Ich habe gefunden, dass die Menge des erhaltenen Weinöls geringer ist als ohne Anwendung des Kalkes. Ich sah vielmehr dabei Alkohol, Weinöl und einen sehr flüchtigen Körper, der sich bis jetzt der Aufmerksamkeit der Chemiker entzogen hatte, entstehen. Ich selbst erhielt ihn in so unbedeutender Menge, dass es mir nicht möglich ist, mehr als folgende oberflächliche Angaben über ihn zu machen.

In einem stark (bis — 10° C.) abgekühlten Recipienten aufgefangen, stellt er eine wasserhelle leichte Flüssigkeit dar, welche einen dem Sauerkohl ähnlichen Geruch besitzt, ungefähr bei 30° kocht und durch Destillation von Alkohol, Aether und Wasser befreit werden kann, mit denen er sich in allen Verhältnis-

sen mischt. Er ist leicht entzündlich, brennt mit schwach leuchtender Flamme und wird durch Kalium zersetzt. Ich nenne ihn *Aetheron*. Eine Destillation von mehr als zehn Pfunden ätherschwefelsauren Kalkes lieferten nicht genug, um sichere Analysen anstellen zu können.

Dumas vermuthet, das Weinöl sei keine chemische Verbindung, sondern nur ein Gemisch aus mehrern Substanzen; ich bereitete mir durch Destillation einer grossen Menge von basischätherschwefelsaurem Bleioxyd reines Weinöl, welches ich, nachdem es vollkommen getrocknet worden war, der Destillation unterwarf. Das Destillat wurde in vier verschiedenen Portionen aufgefangen und analysirt.

Die Resultate waren folgende:

I. 0,432 Gr. gaben 0,5155 Gr. Kohlensäure = 33,01 p.C. C.
0,2455 „ Wasser = 6,32 p.C. H.
0,502 Gr. gaben 0,795 „ schwefelsaure Baryterde = 54,43 p.C. Schwefelsäure.

II. 0,513 Gr. gaben 0,603 „ Kohlensäure = 33,22 p.C. C.
0,28 „ Wasser = 6,21 p.C. H.
0,325 Gr. gaben 0,52 „ schwefelsauren Baryt = 55,01 p.C. Schwefelsäure.

III. 0,346 Gr. gaben 0,415 „ Kohlensäure = 33,16 p.C. C.
0,193 „ Wasser = 6,20 p.C. H.
0,280 Gr. gaben 0,445 „ schwefelsauren Baryt = 54,63 p.C. Schwefelsäure.

IV. 0,425 Gr. gaben 0,5112 „ Kohlensäure = 33,23 p.C. C
0,23675 „ Wasser = 6,19 p.C. H.
0,311 Gr. gaben 0,495 „ schwefelsaure Baryterde = 54,71 p.C. Schwefelsäure.

Daraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
Schwefelsäure	54,43	55,01	54,63	54,71
Kohlenstoff	33,01	33,22	33,16	33,23
Wasserstoff	6,32	6,21	6,20	6,19
Sauerstoff	6,24	5,56	6,01	5,97
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese vier Analysen stimmen so gut mit der Formel

$$\dddot{S}_2\ C_8\ H_{18}\ O_1$$

und weichen unter einander so wenig ab, dass ich durchaus keinen Zweifel hegen kann, diese Substanz für eine eigenthüm-

liche Verbindung zu halten. Nach der Formel würde sie bestehen aus:

$\dddot{S}_2$	=	54,887
C_8	=	33,485
H_{18}	=	6,150
O_1	=	5,476
		100,000

oder aus

1 At. Aetherschwefelsäure	1470,476	80,523
1 At. Aetherol	355,666	19,476
	1826,142	100,000.

Die Zersetzungen, welche diese Substanz erleidet, wenn sie mit Wasser übergossen und erwärmt wird, sind bekannt. Es bildet sich nämlich dabei Aetherschwefelsäure, und ist eine Basis gegenwärtig, ein ätherschwefelsaures Salz und sogenanntes leichtes Weinöl. Ueber die Zusammensetzung dieses letzten Körpers ist man noch in Ungewissheit, denn seit Sérullas dieselbe untersucht hat, ist Niemand auf diesen Gegenstand zurückgekommen, und Sérullas's Angaben sind hier offenbar ungenauer als wir sie sonst von diesem ausgezeichneten Chemiker zu erhalten gewohnt sind. Man weiss durch diesen Chemiker, dass das süsse Weinöl an einem kalten Orte in zwei Substanzen zerfällt, von denen die eine krystallisirt, die andere flüssig bleibt. Jene hat man mit dem Namen Aetherin, diese mit dem Namen Aetherol belegt. Was wir also oben Aetherol nannten, ist eigentlich ein Gemisch aus diesen beiden Substanzen.

Die Zusammensetzung des Aetherols giebt Sérullas auf folgende Weise an:

			Theorie.	Gef.
C_4	=	305,748	85,965	85,5
H_8	=	49,918	14,035	13,3
		355,666.	100,000.	98,8.

Die Zusammensetzung des Aetherins fand er davon nicht abweichend. Hennel fand:

C	82,106
H	13,444
	95,550.

Dabei findet ein Verlust von 4,45 statt. Diesen sowohl als den, welchen Sérullas erlitten hat, von 1,20, kann man ableiten: 1) von einer unvollständigen Verbrennung, 2) von einem

Sauerstoffgehalt der Substanz und 3) endlich von einer zufälligen Beimengung von Wasser. Ich bereitete mir durch Destillation von basisch - ätherschwefelsaurem Bleioxyd drei verschiedene Portionen Weinöl, aus denen ich gesondert Aetherin und Aetherol darstellte. Wenn man nicht ziemlich bedeutende Quantitäten der Substanz darstellt, so geht man nie sicher, sie rein und überhaupt sie nur zu erhalten. Sie wurden sorgfältig unter der Luftpumpe getrocknet und besassen nun alle Eigenschaften, die ihnen Sérullas zuschreibt, obwohl ich das Weinöl niemals von grüner Farbe erhalten konnte, was wahrscheinlich bei Sérullas eine zufällige Ursache hatte. Mittelst Kupferoxyd mit der grössten Sorgfalt verbrannt, gaben sie folgende Resultate:

Analysen des Aetherins.

I. 0,684 Gr. gaben	2,1215	Gr.	Kohlensäure	= 85,721 p.C.	C.
	0,881	„	Wasser	= 14,301 p.C.	H.
II. 0,721 Gr. gaben	2,23875	„	Kohlensäure	= 85,862 p.C.	C.
	0,918	„	Wasser	= 14,295 p.C.	H.
III. 0,8045 Gr. gaben	2,493	„	Kohlensäure	= 85,682 p.C.	C.
	1,038	„	Wasser	= 14,310 p.C.	H.

Danach besteht das Aetherin aus:

	I.	II.	III.
C	85,721	85,862	85,682
H	14,301	14,295	14,310
	100,022.	100,157.	99,992.

Diess stimmt mit der von Sérullas aufgestellten und bis jetzt allgemein angenommenen Formel genau überein:

		Mittel.
C_4 =	85,965	85,755
H_8 =	14,035	14,402
	100,000.	100,157.

Es wurden hierauf die Analysen des Aetherols angestellt, welche folgendes Resultat gaben:

Analysen des Aetherols.

I. 1,052 Gr. gaben	3,2655	Gr.	Kohlensäure	= 85,821 p.C.	C.
	1,336	„	Wasser	= 14,122 p.C	H.
II. 0,965 Gr. gaben	2,981	„	Kohlensäure	= 85,416 p.C.	C.
	1,134	„	Wasser	= 13,921 p.C.	H.
III. 0,8505 Gr. gaben	2,627	„	Kohlensäure	= 85,392 p.C.	C.
	1,104	„	Wasser	= 14,416 p.C.	H.

Danach besteht das Aetherol aus:

	I.	II.	III.
C	85,821	85,416	85,392
H	14,122	13,921	14,416
	99,943.	99,337.	99,808.

Wahrscheinlich hing diesem Körper noch eine höchst unbedeudente Menge Wasser an. Das spec. Gewicht des Dampfes der Körper konnte ich nicht bestimmen.

Es ergiebt sich hieraus, dass beide Stoffe Kohlenstoff und Wasserstoff in gleichem Verhältniss enthalten. Ob sie isomerisch oder polymerisch sind, lässt sich nur aus dem Gewichte des Dampfes entscheiden. Ich habe noch das Gemenge beider Substanzen analysirt, wie es sich durch Zerlegung des Weinöls unmittelbar abscheidet, und dabei erhalten:

0,1265 Gr. Substanz gaben: 0,392 Gr. Kohlensäure,
0,1644 „ Wasser.

Danach enthielt dieser Körper:

C	85,621
H	14,438
	100,059.

Vorzüglich interessant schien mir das Verhalten dieser Körper zu der Schwefelsäure zu sein. Die geringen Mengen der *reinen* Substanzen, welche man aus einer sehr grossen Menge des Materials nur erhalten kann, gestatten leider nicht, den Versuchen die Ausdehnung zu geben, welche ein gründliches Studium erforderte. Mit englischer Schwefelsäure vermischen sich diese Körper, ohne eine Zersetzung zu erleiden, und können durch Wasser unverändert daraus abgeschieden werden. Mischt man hingegen dieselben mit wasserfreier Schwefelsäure, so bräunen sie sich ein wenig unter starker Wärmeentwickelung und Verbreitung eines ätherischen Geruchs, während die Schwefelsäure zerfliesst. Verfährt man dabei mit Vorsicht, so entwickelt sich keine schweflige Säure. Sättigt man die Flüssigkeit mit kohlensaurer Baryterde, so erhält man ein auflösliches Barytsalz, welches auf Platinblech mit hellleuchtender Flamme verbrannte, während es sich stark aufblähte und schwefelsaure Baryterde mit schwer einzuäschernder Kohle zuruckliess. Mit kaustischem Kali geschmolzen, erzeugte es schweflige Säure und brennbare Gasarten. Es schien nicht krystallisationsfähig zu sein.

Es scheint daraus hervorzugehen, dass dieses Salz mit dem von Magnus entdeckten isäthionsauren Baryt übereinkommt. Wird das

Gemenge des Weinöls mit englischer Schwefelsäure erhitzt, so erzeugt sich ebenfalls eine zusammengesetzte Säure, welche mit Baryt auflösliche Salze bildet, die ich aber noch weniger untersucht habe.

IV. *Oelbildendes Gas.*

Steigert man die Temperatur der Aethermischung höher als nöthig ist, um Aether zu erhalten, so ändern sich bekanntlich die Erscheinungen, welche bei 120° stattfinden. Bei dieser Temperatur nämlich destilliren Aether, Wasser und Alkohol über, bei 150° verschwindet der Alkohol und nur Aether und Wasser erscheinen. Diess ändert sich nicht, bis das Gemisch eine Temperatur von 160—165° erhalten hat. Jetzt erscheinen permanente Gasarten, unter denen das ölbildende Gas das ausgezeichnetste ist, stets gemischt mit Kohlensäure und schwefliger Säure. Bei 175° verschwindet aller Aether und die Entwickelung des ölbildenden Gases geht regelmässig und gleichförmig vor sich. Zugleich destilliren schweres Weinöl und Wasser über. Zuletzt bleibt ein Gemenge von Schwefelsäure, Kohle und Isäthionsäure zurück. Die relativen Mengen dieser drei Substanzen wechseln sehr nach der Temperatur, die angewandt ist, nach der Menge des zugesetzten Alkohols und nach der Dauer des Processes.

In den meisten Lehrbüchern der Chemie ist angegeben, es bleibe Kohle dabei zurück. Diess könnte leicht zu dem Irrthume verleiten, als sei es *reine Kohle*, welche man bei diesem Processe erhält, was indessen keineswegs der Fall ist. Schon Th. de Saussure bemerkt, dieser Rückstand sei zusammengesetzter Natur [1]). Hatchette [2]), Proust [3]), Chevreul [4]) und Gaultier [5]) haben ganz ähnliche Substanzen untersucht. Es scheint in der That, als sei dieser Rückstand eine Verbindung in bestimmten Verhältnissen. Es ist schwer, denselben von anhängender Schwefelsäure zu reinigen, und nach tagelangem Auswaschen läuft das Waschwasser noch sauer durch.

1) Gilb. Ann. B. XXIX. p. 308.
2) Neues Gehl. Journ. 1. p. 602.
3) *Ibid. 3. p. 373.*
4) *Ann. de Chim. T. 73. p. 186.*
5) *Journ. de Phys. T. 81. p. 69.*

Kocht man ihn mit schwacher Kalilauge, so erreicht man den Zweck schneller, ohne die Substanz zu verändern. Bei der trocknen Destillation erhält man Schwefel, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Wasser, Kohlenwasserstoff und ein braunes Oel.

Beim Verbrennen liess er einen Rückstand von 17,3%, welcher aus schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurem Bleioxyd u. s. w. bestand und ohne Zweifel aus Verunreinigung der Schwefelsäure herrührte. Mein Freund, H. Prof. Erdmann, hatte die Güte, die Analyse dieser Substanz auszuführen. Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, wurde nach Abzug der Asche 75,5% C, 5,7% H erhalten. Mit chlorsaurem Natron verpufft, wurde 6,744% Schwefel erhalten. Aus der Asche rührte 3,113% Schwefel her, also blieben 3,631% *). Danach besteht die Substanz in hundert Theilen aus:

*) Ich füge einige Datails der angeführten Analyse bei. Die untersuchte Substanz war bei Bereitung von ölbildendem Gas aus einem Gemisch von 1 Theil Alkohol mit 6 Theilen käuflicher Schwefelsäure erhalten worden. Nach längerem Auswaschen mit heissem Wasser fing sie endlich an durch das Filter zu gehen, und das Waschwasser färbte sich wieder braun. Diess ist jedoch keine Lösung, sondern die Flüssigkeit enthält die kohlige Masse nur suspendirt; erhitzt man sie mit Kochsalz, so scheiden sich feine schwarze Flocken aus und die Flüssigkeit wird farblos. Versucht man die saure Masse mit Wasser auszukochen, so zeigt sich die gleiche Erscheinung; sobald nämlich der grösste Theil der Säure entfernt ist, zertheilt sich die Substanz so fein in einer neuen Wassermenge, dass sich die Flüssigkeit nicht mehr klärt und selbst bei tagelangem Stehen die schwarze Substanz nicht fallen lässt. Durch Kochsalzzusatz lässt sie sich jedoch sehr schnell klären. Nach vielmaligem Auskochen mit reinem und Kochsalz enthaltendem Wasser wurde die Masse wiederholt mit Alkohol ausgekocht, der nur sehr wenig einer braun färbenden Substanz auszog, welche nach dem Verdampfen des Alkohols in der Gestalt eines Harzes zurückblieb. Zuletzt wurde sie mit verdünnter Kalilösung ausgezogen, die sich ebenfalls nur sehr wenig färbte und kaum Spuren organischer Substanz aufgenommen zu haben schien. Nach dem Waschen und Trocknen erschien die Substanz als ein sammtschwarzes, stark abfärbendes Pulver, das auch nach langem Liegen an der Luft im feuchten Zustande nicht sauer reagirte. Siedender Schwefelkohlenstoff nahm nichts daraus auf.

0,289 Gr. im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet und im of-

75,500	Kohle
5,700	Wasserstoff
3,631	Schwefel
15,169	Sauerstoff
100,000	oder

75,500	Kohle
5,700	Wasserstoff
8,545	Sauerstoff
10,255	Schwefelsäure.
100,000.	

Diess entspricht fast vollkommen der Formel:

$$C_{50}\ H_{45}\ O_4\ \dddot{S}_1.$$

$$\begin{aligned} C_{50} &= 76{,}37 \\ H_{45} &= 5{,}61 \\ C_4 &= 8{,}01 \\ \ddot{S}_1 &= 10{,}01 \\ & \overline{100{,}00.} \end{aligned}$$

fenen Platinschälchen verbrannt, gaben 0,050 Gr. Rückstand = 17,3 p.C., der aus der Schwefelsäure herrühren musste und aus schwefelsauren Salzen bestand. In Salpetersäure aufgelöst und mit salzsaurem Baryt versetzt, gab die Lösung 0,070 schwefelsauren Baryt = 0,009 Schwefel.

0,525 Gr. der rohen Substanz = 0,434 verbrennlicher Substanz wurden mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt und dabei zwischen die Chlorcalciumröhre und den Kaliapparat ein Röhrchen mit Bleisuperoxyd eingefügt, um die sich etwa bildende schweflige Säure zu absorbiren. Es wurden erhalten: 0,223 Gr. Wasser = 0,0247 H., 1,187 Kohlensäure = 0,328 C, woraus sich die oben angeführte Zusammensetzung ergiebt. Das Bleisuperoxyd hatte um 0,016 Gr. an Gewicht zugenommen.

0,223 Gr. wurden zur Bestimmung des Schwefelgehaltes mit einem grossen Ueberschusse an chlorsaurem Natron im Platintiegel erhitzt, wobei die Verbrennung sehr ruhig vor sich ging. Die geschmolzene Masse, in Salzsäure gelöst und mit salzsaurem Baryt gefällt, gab 0,111 Gr. schwefelsauren Baryt = 0,0151 Schwefel = 6,744 p.C., wovon die der Asche angehörigen 3,113 p.C. abzuziehen sind.

Um mich von der vollkommenen Trockenheit der analysirten Substanz zu überzeugen, erhitzte ich eine Portion im Chlorcalciumbade bis 130°, wobei sie nicht an Gewicht verlor, erst bei 150° gab sie Wasser ab, welchem bei einer wenig höhern Temperatur auch die übrigen Zersetzungsproducte, Schwefel u. s. w., folgten.

E.

Die Gasarten, welche sich dabei entwickeln, sind, wie gesagt, schweflige Säure, Kohlensäure und ölbildendes Gas. Dieses und die schweflige Säure erscheinen stets in gleicher Menge. Die Kohlensäure schwankt zwischen $\frac{1}{6}$ und $\frac{1}{3}$ des Volumens des ölbildenden Gases; was sich namentlich nach dem angewandten Hitzgrade richtet.

Behandelt man Aether mit heisser englischer Schwefelsäure, indem man das Gemisch aus beiden bis 170° erwärmt, so finden dieselben Verhältnisse statt, und ich glaube daraus den Schluss ziehen zu müssen, dass es auch in jenen nur der neugebildete Aether ist, welcher diese Erscheinungen hervorruft, indem er mit der heissen Schwefelsäure in Berührung kommt, um so mehr, da in beiden Fällen auch Isäthionsäure entsteht.

Fassen wir die Einwirkung der Schwefelsäure, wie sie sich aus dem Vorstehenden ergiebt, kurz zusammen, so scheint mir Folgendes namentlich daraus hervorzugehen:

1) Mischt man Schwefelsäure ($\dddot{S}\dot{H}$) mit Alkohol bei niedriger Temperatur, so entsteht wasserhaltige Aetherschwefelsäure, welche man betrachten kann als

$$C_4\ H_{10}\ S_2 + O_7 ;\ + \dot{H}.$$

2) Wird die Temperatur bis auf 120° Grad erhöht, so erzeugt sich, durch Zerlegung dieser Säure, Aether.

3) Steigert man die Hitze bis auf 170°, so wird der gebildete Aether durch die heisse Schwefelsäure zerlegt, und es entstehen die genannten Gasarten im angegebenen Verhältniss.

Durch Destillation der ätherschwefelsauren Salze erhält man Weinöl ($\dddot{S}_2\ \dot{A} + C_4\ H_8$); der mit der Aetherschwefelsäure verbundene Kohlenwasserstoff enthält zwei isomerische, welche aus $C_4\ H_8$ bestehen.

Halle, den 16. Aug. 1838.

II.

Ueber die Constitution des Alkohols und der davon abgeleiteten Verbindungen.

Von
CHARLES GERHARDT
in Strassburg.

Erste Abtheilung.

1.

Bis jetzt hat man die gegenseitigen Vertretungen der Bestandtheile zusammengesetzter Körper zu wenig beachtet. In der Chemie der organischen Körper hat man zwar die Gesetze, nach welchen dieselben stattfinden, weiter zu entwickeln versucht, jedoch ohne sie mit den allgemeinen Gesetzen der Verbindungen und Zersetzungen der Körper in Einklang zu bringen, wodurch das Studium dieses an sich schon schwierigen Theils noch mehr erschwert worden ist.

In der Mineralchemie war dieses Phänomen schon lange bekannt, ehe H. Dumas mit seiner Substitutionstheorie auftrat. Man zog daraus blos Folgerungen auf die äussere Form der Körper, entdeckte den Isomorphismus und benutzte diesen wiederum zur Feststellung gewisser Atomenverhältnisse. Doch ist die innere Constitution dieser Körper mit vicarirenden Bestandtheilen weniger studirt worden, obgleich sie gewiss manchen Aufschluss über viele scheinbar verwickelte Verbindungen gegeben hätte. Zuerst bemerkte man die gegenseitige Substitution von zusammengesetzten Körpern, von Oxyden, wie z. B. in den natürlichen Silicaten, und endlich gewahrte man auch dieselbe Erscheinung für die einfachen Elemente, was eigentlich vorauszusehen war, da sie nur eine gezwungene Folge von der Lehre der Aequivalente ist.

Diese Substitution der Elemente zeigt sich nicht allein in den organischen Verbindungen, sondern sie findet auch auf gleiche Weise in den unorganischen Körpern statt. Jedermann kennt z. B. die flüchtigen Chlorverbindungen, welche lange Zeit als höhere Verbindungsstufen des Chlors mit Metallen angese-

liche Verbindung zu halten. Nach der Formel würde sie bestehen aus:

$\dddot{S}_2$	=	54,887
C_8	=	33,485
H_{18}	=	6,150
O_1	=	5,476
		100,000

oder aus

1 At. Aetherschwefelsäure	1470,476	80,523
1 At. Aetherol	355,666	19,476
	1826,142	100,000.

Die Zersetzungen, welche diese Substanz erleidet, wenn sie mit Wasser übergossen und erwärmt wird, sind bekannt. Es bildet sich nämlich dabei Aetherschwefelsäure, und ist eine Basis gegenwärtig, ein ätherschwefelsaures Salz und sogenanntes leichtes Weinöl. Ueber die Zusammensetzung dieses letzten Körpers ist man noch in Ungewissheit, denn seit Sérullas dieselbe untersucht hat, ist Niemand auf diesen Gegenstand zurückgekommen, und Sérullas's Angaben sind hier offenbar ungenauer als wir sie sonst von diesem ausgezeichneten Chemiker zu erhalten gewohnt sind. Man weiss durch diesen Chemiker, dass das süsse Weinöl an einem kalten Orte in zwei Substanzen zerfällt, von denen die eine krystallisirt, die andere flüssig bleibt. Jene hat man mit dem Namen Aetherin, diese mit dem Namen Aetherol belegt. Was wir also oben Aetherol nannten, ist eigentlich ein Gemisch aus diesen beiden Substanzen.

Die Zusammensetzung des Aetherols giebt Sérullas auf folgende Weise an:

			Theorie.	Gef.
C_4	=	305,748	85,965	85,5
H_8	=	49,918	14,035	13,3
		355,666.	100,000.	98,8.

Die Zusammensetzung des Aetherins fand er davon nicht abweichend. Hennel fand:

C	82,106
H	13,444
	95,550.

Dabei findet ein Verlust von 4,45 statt. Diesen sowohl als den, welchen Sérullas erlitten hat, von 1,20, kann man ableiten: 1) von einer unvollständigen Verbrennung, 2) von einem

Sauerstoffgehalt der Substanz und 3) endlich von einer zufälligen Beimengung von Wasser. Ich bereitete mir durch Destillation von basisch-ätherschwefelsaurem Bleioxyd drei verschiedene Portionen Weinöl, aus denen ich gesondert Aetherin und Aetherol darstellte. Wenn man nicht ziemlich bedeutende Quantitäten der Substanz darstellt, so geht man nie sicher, sie rein und überhaupt sie nur zu erhalten. Sie wurden sorgfältig unter der Luftpumpe getrocknet und besassen nun alle Eigenschaften, die ihnen Sérullas zuschreibt, obwohl ich das Weinöl niemals von grüner Farbe erhalten konnte, was wahrscheinlich bei Sérullas eine zufällige Ursache hatte. Mittelst Kupferoxyd mit der grössten Sorgfalt verbrannt, gaben sie folgende Resultate:

Analysen des Aetherins.

I. 0,684 Gr. gaben 2,1215 Gr. Kohlensäure = 85,721 p.C. C.
0,881 „ Wasser = 14,301 p.C. H.
II. 0,721 Gr. gaben 2,23875 „ Kohlensäure = 85,862 p.C. C.
0,918 „ Wasser = 14,295 p.C. H.
III. 0,8045 Gr. gaben 2,493 „ Kohlensäure = 85,682 p.C. C.
1,038 „ Wasser = 14,310 p.C. H.

Danach besteht das Aetherin aus:

	I.	II.	III.
C	85,721	85,862	85,682
H	14,301	14,295	14,310
	100,022.	100,157.	99,992.

Diess stimmt mit der von Sérullas aufgestellten und bis jetzt allgemein angenommenen Formel genau überein:

		Mittel.
C_4 =	85,965	85,755
H_8 =	14,035	14,402
	100,000.	100,157.

Es wurden hierauf die Analysen des Aetherols angestellt, welche folgendes Resultat gaben:

Analysen des Aetherols.

I. 1,052 Gr. gaben 3,2655 Gr. Kohlensäure = 85,821 p.C. C.
1,336 „ Wasser = 14,122 p.C H.
II. 0,965 Gr. gaben 2,981 „ Kohlensäure = 85,416 p.C. C.
1,134 „ Wasser = 13,921 p.C. H.
III. 0,8505 Gr. gaben 2,627 „ Kohlensäure = 85,392 p.C. C.
1,104 „ Wasser = 14,416 p.C. H.

liche Verbindung zu halten. Nach der Formel würde sie bestehen aus:

$\dddot{S}_2$	=	54,887
C_8	=	33,485
H_{18}	=	6,150
O_1	=	5,476
		100,000

oder aus

1 At. Aetherschwefelsäure	1470,476	80,523
1 At. Aetherol	355,666	19,476
	1826,142	100,000.

Die Zersetzungen, welche diese Substanz erleidet, wenn sie mit Wasser übergossen und erwärmt wird, sind bekannt. Es bildet sich nämlich dabei Aetherschwefelsäure, und ist eine Basis gegenwärtig, ein ätherschwefelsaures Salz und sogenanntes leichtes Weinöl. Ueber die Zusammensetzung dieses letzten Körpers ist man noch in Ungewissheit, denn seit Sérullas dieselbe untersucht hat, ist Niemand auf diesen Gegenstand zurückgekommen, und Sérullas's Angaben sind hier offenbar ungenauer als wir sie sonst von diesem ausgezeichneten Chemiker zu erhalten gewohnt sind. Man weiss durch diesen Chemiker, dass das süsse Weinöl an einem kalten Orte in zwei Substanzen zerfällt, von denen die eine krystallisirt, die andere flüssig bleibt. Jene hat man mit dem Namen Aetherin, diese mit dem Namen Aetherol belegt. Was wir also oben Aetherol nannten, ist eigentlich ein Gemisch aus diesen beiden Substanzen.

Die Zusammensetzung des Aetherols giebt Sérullas auf folgende Weise an:

			Theorie.	Gef.
C_4	=	305,748	85,965	85,5
H_8	=	49,918	14,035	13,3
		355,666.	100,000.	98,8.

Die Zusammensetzung des Aetherins fand er davon nicht abweichend. Hennel fand:

C	82,106
H	13,444
	95,550.

Dabei findet ein Verlust von 4,45 statt. Diesen sowohl als den, welchen Sérullas erlitten hat, von 1,20, kann man ableiten: 1) von einer unvollständigen Verbrennung, 2) von einem

Sauerstoffgehalt der Substanz und 3) endlich von einer zufälligen Beimengung von Wasser. Ich bereitete mir durch Destillation von basisch-ätherschwefelsaurem Bleioxyd drei verschiedene Portionen Weinöl, aus denen ich gesondert Aetherin und Aetherol darstellte. Wenn man nicht ziemlich bedeutende Quantitäten der Substanz darstellt, so geht man nie sicher, sie rein und überhaupt sie nur zu erhalten. Sie wurden sorgfältig unter der Luftpumpe getrocknet und besassen nun alle Eigenschaften, die ihnen Sérullas zuschreibt, obwohl ich das Weinöl niemals von grüner Farbe erhalten konnte, was wahrscheinlich bei Sérullas eine zufällige Ursache hatte. Mittelst Kupferoxyd mit der grössten Sorgfalt verbrannt, gaben sie folgende Resultate:

Analysen des Aetherins.

I. 0,684 Gr. gaben	2,1215 Gr.	Kohlensäure	=	85,721 p.C. C.
	0,881 „	Wasser	=	14,301 p.C. H.
II. 0,721 Gr. gaben	2,23875 „	Kohlensäure	=	85,862 p.C. C.
	0,918 „	Wasser	=	14,295 p.C. H.
III. 0,8045 Gr. gaben	2,493 „	Kohlensäure	=	85,682 p.C. C.
	1,038 „	Wasser	=	14,310 p.C. H.

Danach besteht das Aetherin aus:

	I.	II.	III.
C	85,721	85,862	85,682
H	14,301	14,295	14,310
	100,022.	100,157.	99,992.

Diess stimmt mit der von Sérullas aufgestellten und bis jetzt allgemein angenommenen Formel genau überein:

			Mittel.
C_4	=	85,965	85,755
H_8	=	14,035	14,402
		100,000.	100,157.

Es wurden hierauf die Analysen des Aetherols angestellt, welche folgendes Resultat gaben:

Analysen des Aetherols.

I. 1,052 Gr. gaben	3,2655 Gr.	Kohlensäure	=	85,821 p.C. C.
	1,336 „	Wasser	=	14,122 p.C H.
II. 0,965 Gr. gaben	2,981 „	Kohlensäure	=	85,416 p.C. C.
	1,134 „	Wasser	=	13,921 p.C. H.
III. 0,8505 Gr. gaben	2,627 „	Kohlensäure	=	85,392 p.C. C.
	1,104 „	Wasser	=	14,416 p.C. H.

Danach besteht das Aetherol aus:

	I.	II.	III.
C	85,821	85,416	85,392
H	14,122	13,921	14,416
	99,943.	99,337.	99,808.

Wahrscheinlich hing diesem Körper noch eine höchst unbedeudente Menge Wasser an. Das spec. Gewicht des Dampfes der Körper konnte ich nicht bestimmen.

Es ergiebt sich hieraus, dass beide Stoffe Kohlenstoff und Wasserstoff in gleichem Verhältniss enthalten. Ob sie isomerisch oder polymerisch sind, lässt sich nur aus dem Gewichte des Dampfes entscheiden. Ich habe noch das Gemenge beider Substanzen analysirt, wie es sich durch Zerlegung des Weinöls unmittelbar abscheidet, und dabei erhalten:

0,1265 Gr. Substanz gaben: 0,392 Gr. Kohlensäure,
0,1644 „ Wasser.

Danach enthielt dieser Körper:

C	85,621
H	14,438
	100,059.

Vorzüglich interessant schien mir das Verhalten dieser Körper zu der Schwefelsäure zu sein. Die geringen Mengen der *reinen* Substanzen, welche man aus einer sehr grossen Menge des Materials nur erhalten kann, gestatten leider nicht, den Versuchen die Ausdehnung zu geben, welche ein gründliches Studium erforderte. Mit englischer Schwefelsäure vermischen sich diese Körper, ohne eine Zersetzung zu erleiden, und können durch Wasser unverändert daraus abgeschieden werden. Mischt man hingegen dieselben mit wasserfreier Schwefelsäure, so bräunen sie sich ein wenig unter starker Wärmeentwickelung und Verbreitung eines ätherischen Geruchs, während die Schwefelsäure zerfliesst. Verfährt man dabei mit Vorsicht, so entwickelt sich keine schweflige Säure. Sättigt man die Flüssigkeit mit kohlensaurer Baryterde, so erhält man ein auflösliches Barytsalz, welches auf Platinblech mit hellleuchtender Flamme verbrannte, während es sich stark aufblähte und schwefelsaure Baryterde mit schwer einzuäschernder Kohle zurückliess. Mit kaustischem Kali geschmolzen, erzeugte es schweflige Säure und brennbare Gasarten. Es schien nicht krystallisationsfähig zu sein.

Es scheint daraus hervorzugehen, dass dieses Salz mit dem von Magnus entdeckten isäthionsauren Baryt übereinkommt. Wird das

Gemenge des Weinöls mit englischer Schwefelsäure erhitzt, so erzeugt sich ebenfalls eine zusammengesetzte Säure, welche mit Baryt auflösliche Salze bildet, die ich aber noch weniger untersucht habe.

IV. *Oelbildendes Gas.*

Steigert man die Temperatur der Aethermischung höher als nöthig ist, um Aether zu erhalten, so ändern sich bekanntlich die Erscheinungen, welche bei 120° stattfinden. Bei dieser Temperatur nämlich destilliren Aether, Wasser und Alkohol über, bei 150° verschwindet der Alkohol und nur Aether und Wasser erscheinen. Diess ändert sich nicht, bis das Gemisch eine Temperatur von 160—165° erhalten hat. Jetzt erscheinen permanente Gasarten, unter denen das ölbildende Gas das ausgezeichnetste ist, stets gemischt mit Kohlensäure und schwefliger Säure. Bei 175° verschwindet aller Aether und die Entwickelung des ölbildenden Gases geht regelmässig und gleichförmig vor sich. Zugleich destilliren schweres Weinöl und Wasser über. Zuletzt bleibt ein Gemenge von Schwefelsäure, Kohle und Isäthionsäure zurück. Die relativen Mengen dieser drei Substanzen wechseln sehr nach der Temperatur, die angewandt ist, nach der Menge des zugesetzten Alkohols und nach der Dauer des Processes.

In den meisten Lehrbüchern der Chemie ist angegeben, es bleibe Kohle dabei zurück. Diess könnte leicht zu dem Irrthume verleiten, als sei es *reine Kohle*, welche man bei diesem Processe erhält, was indessen keineswegs der Fall ist. Schon Th. de Saussure bemerkt, dieser Rückstand sei zusammengesetzter Natur [1]). Hatchette [2]), Proust [3]), Chevreul [4]) und Gaultier [5]) haben ganz ähnliche Substanzen untersucht. Es scheint in der That, als sei dieser Rückstand eine Verbindung in bestimmten Verhältnissen. Es ist schwer, denselben von anhängender Schwefelsäure zu reinigen, und nach tagelangem Auswaschen läuft das Waschwasser noch sauer durch.

1) Gilb. Ann. B. XXIX. p. 308.
2) Neues Gehl. Journ. 1. p. 602.
3) *Ibid. 3. p. 373.*
4) *Ann. de Chim. T. 73. p. 186.*
5) *Journ. de Phys. T. 81. p. 69.*

beliebigen organischen Körper) zu verwandeln, wenn wir einmal die Bedingungen kennen, unter welchen wir einem Kohlenwasserstoff zu gleicher Zeit noch mehr Wasserstoff und Sauerstoff zuführen können; wie aber diess zu bewerkstelligen, ohne die Bildung von Wasser zu veranlassen, darüber schweigt unser Wissen gänzlich.

Wenn der Alkohol in Aether übergeht, d. h. von der Verbindung $C_4 H_8$ in den Körper $C_4 H_6$ *), so sehe ich hierin keinen andern Vorgang als wenn z. B. Manganhyperoxyd $Mn\ O_2$ in $Mn\ O$ übergeht. Ueberhaupt wenn er zersetzt wird, so hydrogenirt er sich entweder höher, oder er wird auf eine niedrigere Hydrogenationsstufe zurückgeführt. Ich nenne hier nämlich Hydrogenationsstufe den Körper, welcher aus der Verbindung des Hydrogens, oder des ihn vertretenden Sauerstoffs, Chlors, mit dem Kohlenstoffe entsteht. Aus dieser Annahme ergiebt sich nun die grosse Mannigfaltigkeit der organischen Verbindungen, und die ganze organische Chemie zerfiele in einige einfache Kohlenwasserstoffverbindungen, welche successive durch Substitution in entsprechende Sauerstoff- oder Chlorverbindungen übergehen können.

In Folgendem habe ich nun versucht, meine Theorie mit den Zersetzungen des Alkohols zu vereinen, in der Absicht, dieselbe auf die ganze organische Chemie auszudehnen. Ich überliefere daher meine Ansichten schon jetzt dem wissenschaftlichen Publicum, in der Hoffnung, dass sie Jemand einer nähern Prüfung und Kritik würdig erachten möchte.

2.

Bevor wir die Zersetzungen des Alkohols durch Elemente näher betrachten, will ich an einige allgemeine Zersetzungsgesetze erinnern, welche bei der Reaction eines Elements auf eine binäre Verbindung in Wirkung treten. Ich werde mich im Verlaufe meiner Betrachtungen stets darauf beziehen, damit man nicht sagen könne, ich hätte besondere Gesetze zur Stütze meiner Theorie erfunden.

Wenn ein Körper O auf (A + B) wirkt, so können folgende Zersetzungen geschehen:

*) Zur Deutlichkeit der Formeln lasse ich hier die Substitutionen weg.

I. Der Körper O entreisst dem zusammengesetzten Körper einen Bestandtheil und der andere wird frei: es entsteht also

(A + O) und B wird frei, oder es bildet sich
(B + O) und A wird frei.

Natürlicher Weise wird sich O vorzugsweise desjenigen Körpers bemächtigen, zu welchem er die grösste Verwandtschaft besitzt.

II. Der Körper O verbindet sich zu gleicher Zeit mit beiden Bestandtheilen des zusammengesetzten Körpers, und man erhält:

$$(A + O), \quad (B + O).$$

Diese beiden Producte bleiben entweder getrennt, oder bei entgegengesetzter elektrischer Tendenz verbinden sie sich miteinander.

Bildet der Körper (A + B) mehrere Verbindungsstufen, so kann sich Folgendes ereignen:

III. Der Körper O entreisst der Verbindung (A + B) nur einen Theil von einem Bestandtheile A, und man erhält:

$$((z-y)\,A + B), \quad (yA + O)$$

oder auch nur eine Portion von B:

$$(A + (x-y)\,B), \quad (yB + O).$$

Die Producte können ebenfalls getrennt oder verbunden bleiben.

IV. Es entreisst der Körper O dem zusammengesetzten Stoffe (A + B) zugleich eine gewisse Portion von beiden Bestandtheilen, nach folgender Formel:

$$((z-y)\,A + (x-y)\,B), \quad (yA + O), \quad (yB + O).$$

Daraus können wieder folgende binäre Verbindungen der zweiten Ordnung entstehen:

$$[((z-y)\,A + (x-y)\,B) + (yA + O)]$$
$$[((z-y)\,A + (x-y)\,B) + (yB + O)]$$
$$[(yA + O) + (yB + O)].$$

V. *Substitutionsgesetz.* Der einwirkende Körper O ersetzt durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten die entrissenen Mengen A oder B, nach folgender Formel:

$$(A + ((x-y)\,B + yO)), \quad (yB + O)$$

oder

$$(((z-y)\,A + yO) + B), \quad (yA + O).$$

Ist in dem binären Körper, welcher der Einwirkung des

Elements ausgesetzt wird, nB durch nB′ vertreten, so erleiden die obigen Gesetze in der Art eine Modification, dass die Zersetzungen für B sich gleichfalls für B′ wiederholen können.

Es sei nun dass O auf $(A + ((x - nB) + nB'))$ wirke, so entsteht Folgendes:

VI. Es bildet sich nach I.:

$(A + O)$ und $(x - n) B + nB'$ wird frei

oder auch

$(((x - n) B + nB') + O)$ und A wird frei.

VII. Es entsteht nach II.:

$(A + O)$, $(((x - n) B + nB') + O)$.

Diese Producte können verbunden oder getrennt bleiben.

VIII. Es kann aber auch vorkommen, dass das einwirkende Element blos zum vertretenden Bestandtheil Verwandtschaft hat, und so könnte folgende Zersetzung stattfinden:

$(A + (x - n) B)$ und $(nB' + O)$ würde frei.

IX. Nach III. und IV. können auch ferner entstehen:

$((z - y) A + ((x - n) B + nB'))$, $(yA + O)$

oder

$(A + ((x - n - y) B + nB'))$, $(yB + O)$.

X. Endlich, wenn im Körper eine gewisse Portion nB durch nB′ schon vertreten ist, und O blos auf B wirkt, so können nach V. die entrissenen Aequivalente B durch eine gleiche Anzahl Aequivalente des einwirkenden Körpers O ersetzt werden, ohne dass nB′ gestört wird, auf folgende Weise:

$(A + ((x - n - y) B + nB' + yO))$, $(yB + O)$.

Ein solcher Fall ist die Umwandlung des Aldehyds in Chloral durch Chlor.

3.

Einwirkung des Chlors auf Alkohol. Wenn Chlorgas auf einen Kohlenwasserstoff wirkt, so verbindet es sich vorzugsweise mit dem Wasserstoff, denn unter denselben Umständen findet nie eine Verbindung mit Kohlenstoff statt, da die gegenseitige Affinität der beiden letztern zu gering ist.

Sind nun in dem Kohlenwasserstoffe eine gewisse Anzahl Aequivalente Wasserstoff durch einen andern Körper ersetzt (V.), so kommt dann wieder die Möglichkeit einer Verbindung dieses vicarirenden Bestandtheils mit dem einwirkenden Kör-

per in Betracht. Ist der substituirende Körper Sauerstoff, so verbindet sich dieser gleichfalls nicht direct mit Chlor, und es kann sich wiederum nichts anders als Chlorwasserstoffsäure bilden.

Die wasserstoffentziehende Wirkung des Chlors kann jedoch zweierlei Art sein:

1) ohne Substitution (III. IX).

2) mit Substitution (III. X).

Findet keine Substitution statt, so ist klar, dass ein Kohlenwasserstoff von dem Verhältniss 1 : 2 auf eine niedrige Stufe z. B. 2 : 3 zurückgeführt werden *muss*. Werden die entrissenen Aequivalente Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl Aequivalente Chlor ersetzt (V.), so bleibt das Verbindungsverhältniss ungestört und ein Kohlenwasserstoff 2 : 3 ist nach der Einwirkung des Chlors ebenfalls 2 : 3.

a) Deshydrogenation ohne Ersetzung. Der Alkohol $C_4 (H_6 O_2)_8$ muss auf eine niedrigere Stufe zurück, und zwar hat die Erfahrung gezeigt, dass sich Aldehyd $C_4 (H_4 O_2)_6$ bildet. Dabei erzeugen also die 2 Aequivalente Wasserstoff, die ihm das Chlor entzog, 2 HCl, welche sich entwickeln; C_4 und O_2 mussten, wie die Theorie angiebt, unangetastet bleiben. Hätten die beiden Producte, Chlorwasserstoff und Aldehyd, entgegengesetzte elektrische Tendenzen, so würden sie sich mit einander verbinden können.

Wenn nun der Alkohol = $C_4 (H_6 O_2)_8$ und der Aldehyd = $C_4 (H_4 O_2)$ ist, so folgt daraus, *dass durch Einwirkung des Chlors auf Aether kein Aldehyd entstehen kann*, da nach derselben Betrachtungsweise der Aether = $C_4 (H_5 O)_6$, mithin 1 Aequivalent Sauerstoff weniger enthält, das durch einen einfachen Deshydrogenationsprocess mittelst Chlor nicht aufgenommen werden kann. Der Aether kann mithin blos durch Einwirkung des Sauerstoffs Aldehyd erzeugen, dagegen der Alkohol diesen Körper durch Einwirkung des Sauerstoffs und auch des Chlors, Broms, Jods, überhaupt jedes deshydrogenirenden Körpers hervorbringen kann.

Die Entstehung des Aldehyds aus dem Alkohol erklärt sich bei weitem nicht auf eine so einfache und den Grundgesetzen angemessene Weise, wenn man die Formeln der beiden

Aetbertheorien zu Grunde legt. Nach der Aethyltheorie besteht der Alkohol aus:

$$C_4\ H_{10}\ O + H_2\ O.$$

Um nun Aldehyd zu bilden, findet eine Wasserzerlegung statt durch Cl_2, während dann noch H_2 dem Aethyloxyd durch ein andres Aequivalent Cl_2 entzogen werden; der frei gewordene Sauerstoff verbindet sich im Entstehungsmomente mit den übrigbleibenden $C_4\ H_8\ O$ zu $C_4\ H_8\ O_2$. Nun frage ich, ist es wahrscheinlich, dass bei Gegenwart eines so wasserstoffreichen Körpers, wie das Aethyloxyd, das Chlor zu gleicher Zeit Wasser zerlege, um sich dessen Wasserstoff anzueignen, da es doch erwiesen ist, *dass bei gewöhnlicher Temperatur und bei 120° Chlor kein Wasser zerlegt?* Nimmt man freilich nach H. Liebig das Aldehyd =

$$C_4\ H_6\ O + H_2\ O$$

d. h. als Aldehyden-Oxydhydrat an, so fällt diese Wasserzerlegung weg und das Chlor entzöge dem Radical Aethyl 2 Aequivalente = H_4 Wasserstoff, um es in ein anderes unbekanntes Radical, Aldehyden, zu verwandeln, und bei dieser Umwandlung eines Radicals in das andere entwiche der Sauerstoff des Oxydes nicht, sondern bliebe in Verbindung. Wenn ich dieses nun auch zugeben möchte, so steht dieser unwahrscheinlichen Annahme wieder ein anderer factischer Umstand entgegen, nämlich *die Bildung des Chlorals durch die Einwirkung des Chlors auf Aldehyd* (X). Die empirische Formel des Chlorals ist nämlich folgende:

$$C_4\ H_2\ Cl_6\ O_2.$$

Consequenterweise müsste man dann diesen Körper ebenfalls als ein Hydrat ansehen, nämlich:

$$C_4\ Cl_6\ O + H_2\ O.$$

Dieser Ausdruck wäre dann der des Hydrats eines unbekannten Oxyds $C_4\ Cl_6\ O$, von gleichfalls unbekanntem Radical $C_4\ Cl_6$. Letzteres wäre ein neuer Chlorkohlenstoff, denn wir kennen blos folgende Verbindungen dieser beiden Körper: $C\ Cl_3$, $C\ Cl_2$, $C\ Cl$ *). *Um also nach der Aethyltheorie die Aldehydbildung consequent zu erklären, bedarf es nicht weniger denn fünf unbekannter Körper,* wovon 3 hypothetische

*) Berzelius, Lehrb. d. Chem. I. 312.

Radicale, Aethyl, Aldehyden, neuer Chlorkohlenstoff und zwei nicht isolirte, nur im hydratischen Zustande bekannte Oxyde.

Wenden wir uns nun zur Theorie des H. Dumas, welcher den Alkohol als ein Bihydrat von Aetherin betrachtet:

$$C_4 \ H_8 + 2 \ H_2 \ O.$$

Hiernach geschähe eine Wasserzersetzung durch Chlor (vgl. S. 25); die freigewordnen 2 Aequivalente Sauerstoff verbänden sich alsdann mit dem übrig bleibenden Kohlenwasserstoffe. Dieses entspricht dem 3. Gesetze der Substitutionen des H. Dumas, welches folgendermaassen heisst *): „Wenn ein wasserstoffhaltiger Körper der wasserstoffentziehenden Einwirkung des Chlors, Broms, Jods, Sauerstoffs ausgesetzt wird und dieser wasserstoffhaltige Körper zugleich auch Wasser enthält, so verliert letzteres seinen Wasserstoff, ohne dass er ersetzt werde, und wenn, von diesem Puncte an, man dem Körper eine neue Quantität Wasserstoff entzieht, so wird dieser wieder ersetzt.“ Warum giebt aber Aether, welcher nach H. Dumas nur 1 Atom Wasser enthält, durch Wasserstoffentziehung mittelst Sauerstoff ebenfalls Aldehyd? Der Sauerstoff ersetzt also in diesem Falle den entzogenen Wasserstoff. Wie kann aber überhaupt Sauerstoff Wasser zerlegen, um mit dessen Wasserstoff neues Wasser zu bilden?

b) Deshydrogenation mit Ersetzung (III. V. X.). Das Endproduct der Einwirkung des Chlors auf Alkohol ist Chloral. Nach meiner Ansicht ist dessen Formel:

$$C_4 \ (H \ O_2 \ Cl_3)_6.$$

Wäre die Substitution vollständig gewesen, so wäre das Product:

$$C_4 \ (H \ O_2 \ Cl_5)_8.$$

Man ist vielleicht geneigt, diesen Umstand als einen Beweis gegen meine Theorie anzusehen, da, bei einer Substitution, die entzogenen Aequivalente genau durch eine gleiche Anzahl Aequivalente des einwirkenden Körpers vertreten werden sollen. Diese Anomalie ist aber nur scheinbar, und sie verschwindet augenblicklich, wenn man die vorhergegangne Aldehydbildung berücksichtigt; denn bei der ersten Einwirkung des Chlors auf Alkohol entsteht Aldehyd, *ohne Substitution*, und bei fortge-

*) *Traité de Chimie appl. aux Arts. T. V. p. 99.*

setzter Reaction des Chlors auf das gebildete Aldehyd bildet sich Chloral, *mit vollkommner Vertretung* der diesem Körper entzognen Wasserstoffäquivalente. Folgende Zusammenstellung macht diess ganz deutlich:

$$\text{Alkohol} = C_4\ (H_6\ O_2)_8.$$

1stes Moment, ohne Substitution:

$$\text{Aldehyd} = C_4\ (H_4\ O_2)_6.$$

2tes Moment, mit Substitution:

$$\text{Chloral} = C_4\ (H\ O_2\ Cl_3)_6.$$

Dieser Ansicht zufolge kann nun auch der *Aether durch Einwirkung des Chlors kein Chloral bilden*, was die Erfahrung bestätigt. Er liefert eine chlorhaltige Substanz *), welche bei 139° siedet, deren Zusammensetzung aber noch nicht ermittelt ist. Bekanntlich siedet das Chloral bei 95°. Ist die Reaction derjenigen auf Alkohol analog, so ist die Zusammensetzung dieses Productes $C_4\ (H\ O\ Cl_2)_4$; jedenfalls kann es blos ein Aequivalent Sauerstoff enthalten.

Wie schon oben bemerkt worden, erklärt zwar die Aethyltheorie die Bildung des Chlorals auf eine consequente Weise, bei Annahme, dass das Chloral ein Hydrat sei, aber es sind dabei nicht weniger als fünf unbekannte Körper im Spiel.

Um die Chloralbildung nach der Aetherintheorie zu erklären, erdachte H. Dumas das oben angeführte 3te Substitutionsgesetz, dessen Unhaltbarkeit, wie schon oben dargethan, in die Augen springt, aber dessenungeachtet Anhänger gefunden hat**).

4.

Wir wollen in dieser Paragraphe blos die Producte der directen *Einwirkung des Sauerstoffs* (der Luft) auf Alkohol betrachten; von den andern Oxydationsproducten soll bei der Einwirkung der zusammengesetzten Körper auf Alkohol die Rede sein.

Bei einer Temperatur, wo Kohle nicht verbrennt, wird demnach der Sauerstoff auf diesen Körper nicht wirken, und ähnlich dem Chlor blos eine wasserstoffentziehende Action aus-

*) Lieb. u. Pogg. Handw. d. Ch. I. 107.

**) Man vergl. hierüber Laurent, in den Annalen der Pharm. T. 22. p. 303.

sern. Diese kann gleichfalls zweierlei Art sein, nämlich ohne Substitution und mit Substitution.

a) Deshydrogenation ohne Ersetzung (III.). Wenn Sauerstoff dem Alkohol x Aequivalente Wasserstoff entreisst, ohne sie zu vertreten, so wird das Verhältniss 1 : 2 vermindert werden; es bildet sich Wasser und Aldehyd nach folgender Formel:

Alkohol $C_4\ (H_6\ O_2)_8$

zerfällt in

Aldehyd und Wasser

$C_4\ (H_4\ O_2)_6 + 2H\ O.$

b) Deshydrogenation mit Ersetzung (III. V.). Dieser zweite Fall ist also eine wahre Oxydation, da hingegen die Bildung des Aldehyds nicht darunter zu rechnen ist. Gerade wie die Bildung des Chlorals zerfällt also die Bildung von Essigsäure durch Oxydation des Alkohols in zwei Momente:

1stes Moment, ohne Substitution, das Verhältniss 1 : 2 wird 2 : 3.

2tes Moment, mit Substitution, 2 : 3 bleibt.

Aldehyd $C_4\ (H_4\ O_2)_6,\ 2\ H\ O$

Essigsäure $C_4\ (H_3\ O_3)_6 + H\ O.$

Durch Aufnahme von 1 Aeq. Sauerstoff hat sich das Subhydrid in Hydrid (Säure) verwandelt, welches sich mit dem zweiten Producte, Wasser, zu wasserhaltiger Essigsäure, d. h. zu einem binären Producte der zweiten Ordnung verbunden hat (III.).

Nach der Aethyltheorie ist die Erklärung ebenfalls einfach: das erste Oxydhydrat des unbekannten Radicals, Aldehyden, oxydirt sich höher, um Essigsäurehydrat zu bilden, oder auch der Alkohol verliert 2 Aeq. H, welche durch 2 Aeq. O ersetzt werden. Warum aber lässt sich das im Aldehyd hypothetisch angenommene Wasser durch keinen andern oxydirten Körper ersetzen, da es doch beim folgenden Oxyde, wo diess Wasser unverändert mit übergegangen sein soll, der Fall ist?

Legt man die Aetherintheorie zu Grunde, so ist der Vorgang bei weitem nicht so einfach. Zum ersten steht sie mit dem dritten Substitutionsgesetze desselben Autors im offenbarem Widerspruche, wenn man nicht die Absurdität behaupten will, dass Sauerstoff Wasser zerlege, um Wasser zu bilden. Diess

hat jedoch H. Dumas wohl vorausgesehen, und er erklärt die Essigbildung auf folgende Weise *).

$$\text{Alkohol} \quad C_4\,H_8 + H_4\,O_2.$$

Der Sauerstoff soll in diesem Falle vorzugsweise auf den Kohlenwasserstoff wirken; er entreisst ihm H_4, die durch O_2 ersetzt werden. Es bleibt also:

$$C_4\,H_4\,O_2 + H_4\,O_2.$$

Nun aber ist $C_4\,H_4\,O_2$ die Formel für wasserfreie Essigsäure nicht; die 2 Aequivalente Wasser müssen sich also theilen, und eines davon verbindet sich mit dem unbekannten Körper $C_4\,H_4\,O_2$ zu wasserfreier Essigsäure $C_4\,H_6\,O_3$ und bildet mit dem übrigbleibenden, unangegriffenen Wasser Essigsäurehydrat. Dieser Vorgang ist ganz unwahrscheinlich und die Erklärung gezwungen!

Nach der Aethyltheorie ist das Wasser des Essigsäurehydrats (das durch andere Oxyde vertreten werden kann) dasselbe, welches der Alkohol und der Aldehyd enthielten; nach der Ansicht der substituirten Kohlenwasserstoffe dagegen ist dasselbe das zweite Product der Zersetzung, welches sich mit dem ersten zu einem binären Körper der zweiten Ordnung verbunden hat.

5.

Unsere Kenntnisse über den Einfluss anderer Körper als solche, welche dem Alkohol Wasserstoff entziehen, sind sehr beschränkt. Das Verhalten des Alkohols gegen desoxydirende Stoffe ist gewiss von hoher Wichtigkeit, und doch weiss man hierüber so viel wie gar nichts. So wäre es z. B. interessant, zu erfahren, wie sich wasserfreier Alkohol gegen Wasserstoffgas unter Mitwirkung der Elektricität verhält (im Eudiometer); nach der Theorie sollte sich Wasser und ein Kohlenwasserstoff $C_4\,H_6$ oder $C_4\,H_8$ (bei stattfindender Substitution) erzeugen.

Die Entwickelung von reinem Wasserstoffgas bei Zusammenbringen von Kalium oder Natrium mit Alkohol und die Entstehung einer Verbindung von Aether mit Kali oder Natron

*) *Traité de Chim. appl. aux Arts. T. V. p. 100.*

wäre eine der wichtigsten Stützen für die Aethyltheorie *). Aber die Zusammensetzung eines solchen Aethyloxyd-Kali's ist noch keineswegs analytisch dargethan worden, dessen Dasein ist blos eine Vermuthung und kann somit nicht als Beweis aufgeführt werden.

H. Guérin-Varry beobachtete dabei die Bildung zweier Liquida **), wovon das eine nach drei übereinstimmenden Analysen die Formel

$$C_{11}\ H_{34}\ O_6$$

haben soll. Dessen Eigenschaften stimmen aber so genau mit denen des Alkohols überein, dass es weiter nichts als Alkohol zu sein scheint. In der That entspricht obige Formel fast ganz der des Alkohols $= C_4\ H_{12}\ O_2$.

Gefundener Siedepunct: = 79° bei 0,758 Mm.	Siedepunct des wasserfreien Alk. = 78°, 41 bei 0,76 Mm.
gefundene Dichtigkeit bei 23°, 5 = 0,799	Dichtigkeit des Alkohols bei 20° = 0,791

riecht stark wie Alkohol.

Das andere Liquidum scheint die von H. Liebig beobachtete Verbindung zu sein ***).

Da bei dieser Reaction sich kein Aether bildet, *so beweist sie, dass die Aetherbildung aus Alkohol nicht durch Wasserentziehung geschieht.* Die Aetherbildung ist also die Folge der Affinität der Schwefelsäure zur Basis Aether.

Bei Gelegenheit der Einwirkung der Säuren auf Alkohol werde ich wieder auf diesen Punct zurückkommen.

6.

Wirkung zusammengesetzter Körper auf Alkohol. Die binären Verbindungen erster Ordnung sind entweder *saurer* oder *basischer* Natur, oder auch sie sind *indifferent*, wie die Hyperoxyde. Wir haben also die Einwirkung dreier Classen von Körpern auf Alkohol zu betrachten.

XI. *Axiom. Die Wirkung jedes zusammengesetzten Körpers äussert sich auf doppelte Weise: 1) in Folge der Func-*

*) Vgl. hierüber Liebig. Ann. d. Pharm. T. 23. p. 31.

**) *L'Institut, No. 115 u. 117.*

***) Ann. d. Pharm. T. 23. p. 31.

tionen, welche der zusammengesetzte Körper erfüllt; *2) geschieht sie kraft der Elemente, aus welchen der letztere besteht.*

Im ersten Falle reagirt also der binäre Körper als Individuum, als Einheit, ohne Rücksicht auf seine Bestandtheile. Er wirkt entweder als Basis, als Säure oder als intermediärer Körper. Ich will daher zur Abkürzung diese Wirkung die *Binärwirkung* nennen.

Die Binärwirkung ist demnach entweder

1) eine saure,
2) eine basische, oder
3) eine indifferente.

Zweitens kann jedes Element des binären Körpers, *als solches für sich*, eine besondere Wirkung, und zwar eine *Elementarwirkung* äussern. (*Siehe die vorhergehenden Formeln: I. bis X*).

XII. *Grundsatz. Die Binärwirkung geht stets der Elementarwirkung vor.*

Zur Erläuterung dieses Satzes diene folgendes Beispiel: Wenn Schwefelsäure mit Quecksilber zusammenkommt, so ist ihr erstes Bestreben, aus dem Metalle eine Basis zu bilden. Dieses basiserzeugende Bestreben ist das Resultat der Binärwirkung jeder Säure. Nach der dualistischen Chemie giebt es aber keine Verbindung von einem einfachen Körper mit einem zusammengesetzten. Das Quecksilber muss sich nun mit einem zweiten Körper verbinden, um eine Basis zu bilden; dieses geschieht auf Kosten des Sauerstoffs der Säure. Die Oxydation des Hg ist das Resultat der Elementarwirkung des in der Schwefelsäure enthaltenen Sauerstoffs. Das Endproduct ist schwefelsaures Quecksilberoxyd, Summe der Resultate der beiden Wirkungen.

XIII. *Grundsatz. Die Binärwirkung aller Säuren äussert sich auf alle Körper, sie mögen heissen wie sie wollen, durch ihr Bestreben, eine Basis zu erzeugen, und umgekehrt auf alle Basen, durch ihr Bestreben, eine Säure zu erzeugen.*

Das *erhaltene* Resultat wird aber durch die Elementarwirkung so wie durch physische Umstände (Löslichkeit, Temperatur, Flüchtigkeit) modificirt.

Ausser den oben angeführten Sätzen I. bis X. können nun in Folge der Binärwirkung folgende Zersetzungen stattfinden:

XIV. Wenn (C + D) auf (A + B) wirkt, entsteht:

[(C + D) + (A + B)],

wenn die beiden Körper von entgegengesetzter Tendenz sind.

XV. Wenn (C + D) eine grössere Verwandtschaft zu (A + (x—y) B) als zu (A + B) besitzt, entsteht:
[(C + D) + (A + (x—y) B)] und yB wird frei.

Diess ist der Fall z. B. bei Einwirkung von Säuren auf Hyperoxyde.

XVI. (C + D) und (A + B) zersetzen sich gegenseitig, so dass sich folgende Verbindungen bilden können:
[(C + A) + (B + D)] Beispiel: Zersetzung der Oxyde
[(C + B) + (A + D)] durch Wasserstoffsäuren.

XVII. Wenn im Körper (A + B) eine gewisse Quantität nB durch nB' ersetzt ist und (C + D) eine grössere Verwandtschaft zu (A + (x—y) B) als zu (A + B) besitzt, dermaassen dass yB frei würde, so können folgende Fälle stattfinden:

1) Der vertretende Körper nB' wird *nicht frei*, und diess geschieht, wenn das Product der reinen Binärwirkung eben so viel Aequivalente davon enthält als der in Reaction befindliche Körper, nach folgender Formel:

[(C + D) + (A + ((x—y—n) B + nB'))] und yB wird frei.

2) Der vertretende Körper nB' wird *frei*, und diess geschieht, wenn das Product der reinen Binärwirkung *weniger* oder *keine* Aequivalente davon enthält:
[(C + D) + (A + ((x—y—n + m) B + (n—m) B'))] und (y—m) B + mB' wird frei, und kann getrennt oder verbunden bleiben.

m kann nun gleich n oder kleiner als n sein; wenn m = n, so ist n—m = o und in dem ersten Producte bleibt kein vertretender Körper mehr; nB' wird also ganz frei. Ist dagegen m < n, so wird nur ein Theil und zwar mB' frei, wie diess bei der Aetherbildung stattfindet.

Aus der bekannten Zusammensetzung des Körpers, welcher dem Einflusse von (C + D) ausgesetzt wird, ergeben sich die Werthe von x und von n; zur Kenntniss derjenigen von y

und m muss die Zusammensetzung des Productes der Binärwirkung bekannt sein.

Nach diesen Formeln, welche nichts als von den Grundsätzen der dualistischen Chemie abgeleitete, logische Schlüsse sind, erklärt sich der grösste Theil der Zersetzungen der ganzen Chemie. Ich sage der grösste Theil, denn öfters bewirken physische Einflüsse Modificationen, von welchen wir uns keine Rechenschaft geben können. Unsere Kenntnisse über Cohäsion, Flüchtigkeit, Löslichkeit sind bis jetzt noch in kein System gebracht worden, so dass die wahren Ursachen vieler scheinbaren Anomalien uns gar leicht entgehen.

7.

Einwirkung der negativen Körper (Sauerstoffsäuren, Chloride etc.) auf Alkohol.

Der Alkohol als Subhydrid wird sich nicht mit einer Säure verbinden. Die Säure wird stets streben, eine Basis aus ihm zu entwickeln (XIII.), und zwar ist diese Basis zunächst das Hydruret Aether.

Aetherbildung. Es ist erwiesen, dass die Aetherbildung nicht auf einer Wasserentziehung beruht; sie ist die Folge der Affinität der Schwefelsäure zum Aether, und zwar geht diess hervor: 1) aus der Bildung der Aetherschwefelsäure, 2) aus dem Umstande, dass andere wasseranziehende und wasserzersetzende Körper, wie Chlorcalcium, Kalium, keinen Aether geben. Die Wahrheit dieses Punctes ist von H. Liebig ausser allen Zweifel gesetzt worden.

Nach meiner Ansicht der substituirten Kohlenwasserstoffe ersehe ich in der Aetherbildung denselben Vorgang wie wenn Schwefelsäure auf Manganhyperoxyd wirkt.

Die Formel für nicht vertretene Körper ist nach XV. folgende:

$[(C + D) + (A + (x-y)\ B)]$ und yB wird frei;

also für Manganhyperoxyd $x = 2$, $y = 1$;

$[(S + O_3) + (Mn + (2-1)\ O)]$ und 1O wird frei.

Nach XVI. ist derselbe Vorgang mit substituirten Körpern:

$$[(C + D) + (A + ((x-y-n+m)\ B + (n-m)\ B'))] + (y-m)\ B + m B'.$$

Formel des Alkohols:

$C_4 (H_6 O_2)_8$, $x=8$, $n=2$, $\dot{B}=H$, $B'=O$, $A=C_4$.

Formel des Aethers:

$$C_4 (H_5 O)_6,\ y=2,\ m=1.$$

Demnach haben wir bei der Aetherbildung:

$$[(2S\ O_3) + (C_4 + ((8-2-2+1)\ H + (2-1)\ O))] + (2-1)\ H + 1O =$$
$$= [(2SO_3) + (C_4 + (5H + 1O))] + HO =$$
$$= 2SO_3 + C_4 (H_5 O)_6 + HO = \text{Aetherschwefelsäure.}$$

Nach der Aethyltheorie *präexistirt* das Wasser im Alkohol und wird durch die Basisentziehung frei, oder vielmehr es bleibt in der Verbindung mit der Aetherschwefelsäure; nach meiner Ansicht werden durch die Binärwirkung der Säure Wasserstoff und Sauerstoff erst entbunden, wodurch der Säure eine Basis dargeboten wird; es entsteht zuerst eine binäre Verbindung der zweiten Ordnung:

$$(\dddot{S} + \text{Aether});$$

nun aber ensteht auch Wasser durch die Binärwirkung der überschüssigen Schwefelsäure auf Wasserstoff und Sauerstoff, und man erhält eine zweite binäre Verbindung der zweiten Ordnung:

$$(\dddot{S} + \text{Wasser}).$$

Beide Verbindungen vereinigen sich zu einem binären Körper der dritten Ordnung (Doppelsalz):

$$[(\dddot{S} + \text{Aether}) + (\dddot{S} + \text{Wasser})] = \text{Aetherschwefelsäure.}$$

Beim ersten Anblick erscheint diese Erklärung als eine Subtilität, hingegen bei genauer Ueberlegung, was ich hinsichtlich der doppelten Wirkung eines binären Körpers der ersten Ordnung gesagt habe (XI.), wird man diess ganz natürlich finden.

Die Annahme der Präexistenz des Wassers im Alkohol ist eben so unwahrscheinlich als die des Ammoniaks in allen stickstoffhaltigen Substanzen, aus welchen solches durch Kali entwickelt wird. Der Fall ist offenbar derselbe: einerseits haben wir Wasser (verhält sich als Säure gegen Aethyloxyd), das durch eine andere Säure ersetzt wird, und andrerseits Ammoniak, das durch eine andere Basis vertreten wird.

Es giebt eine gewisse Classe von Körpern, von sehr einfacher Zusammensetzung und daher von sehr inniger Verbindung, welche sich fast bei allen organischen Zersetzungen er-

zeugen, wie Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak etc., ohne dass man je im Stande gewesen ist, die zersetzten Substanzen aus diesen zusammenzusetzen. Die organischen Verbindungen sind sehr lose und können je nach dem einwirkenden Körper dieselben Producte liefern, da sie fast alle die gleichen Elemente enthalten.

Phosphorsäure und *Arseniksäure* äussern eine ähnliche Wirkung auf Alkohol wie Schwefelsäure.

Wenn *Chlorsäure* (Bromsäure) auf Alkohol wirkt, so bildet sich durch Binärwirkung Aether; die Elementarwirkung dieser Körper erzeugt aber Essigsäure (V.) und Chlorwasserstoff (III.), und durch die Reaction dieser Säuren ist also das Endproduct Essigäther und Chlorwasserstoffäther.

Die *Salpetersäure* bildet analoge Producte, nämlich zuerst Aether durch Binärwirkung; dieser wird oxydirt (Elementarwirkung) zu Aldehyd (III.) und Essigsäure (V.); endlich bilden sich Salpeteräther und Essigäther, wie leicht einzusehen ist. Doch concentrirte Salpetersäure verbrennt ebenfalls den Carbongehalt (Elementarwirkung), wodurch andere Producte entstehen, die noch nicht näher untersucht sind.

8.

Die *Chloride* und die *Wasserstoffsäuren* werden gleich den Sauerstoffsäuren stets danach trachten, aus den Elementen des Alkohols eine Basis zusammenzusetzen (XIII). Es versteht sich von selbst, dass der mit Chlor verbundene Körper je nach seiner Beschaffenheit wieder eine besondere Elementarwirkung äussern kann.

Leitet man Chlorwasserstoff durch Alkohol, so erhält man den sogenannten Chlorwasserstoffäther, dessen empirische Zusammensetzung folgende ist:

$$C_4\ H_{10}\ Cl_2.$$

Dieses geschieht folgendermaassen: Der nicht basische Alkohol wird von 1 : 2 auf 2 : 3 zurückgeführt (XV.), es werden 2 Aequivalente H frei; eines von diesen frei gewordenen Aequivalenten ist durch Sauerstoff vertreten, es kann sich also (nach XVII.) im status nascens mit dem andern verbinden (Binärwirkung). Danach hätte man also die Formel:

$$C_4\ (H_5\ O)_6 + HCl.$$

Hier geschieht nur dasselbe wie bei Zusammenbringen eines andern Oxydes mit einer Wasserstoffsäure (Elementarwirkung); es wird Wasser gebildet und man erhält also:

$$C_4 \ (H_5 \ Cl)_6 + HO$$

Chlorwasserstoffäther und Wasser.

Diese Auslegung weicht von der Aethyltheorie gar nicht ab: nur ist in der Art der Constitution des entstandenen Körpers nach beiden Theorien folgender Unterschied:

Nach H. Liebig ist nämlich der Chlorwasserstoffäther:

R Cl, ähnlich dem Chlorkalium, Chlorblei etc.; nach der Theorie der substituirten Kohlenwasserstoffe dagegen:

$R \ (H_5 \ Cl)_6$, ähnlich den von H. Rose untersuchten flüchtigen Chlorverbindungen. *Vgl. S. 2.*

Nach H. Liebig ist $R = C_4 \ H_{10}$; nach der letztern Ansicht ist es $= C_4$.

In einem besondern Artikel soll dieser Punct späterhin noch näher beleuchtet werden.

Die metallischen Chloride bewirken ganz dasselbe wie Chlorwasserstoff: an der Stelle des Wassers bilden sich metallische Oxyde. Von der Art sind *Antimonchlorid*, *Zinnchlorid*, *Eisenchlorid.*

Das *Boronfluorid*, als negativer Körper, wird gleichfalls dem Alkohol eine Basis entziehen; nun aber werden durch diese Reduction (XVII.) H und O frei, welche sich im Entwickelungsmomente mit einander verbinden. Bekanntlich zersetzt das Boronfluorid das Wasser unter Bildung von Borsäure und Borhydrofluorid. Es werden daher diese Körper gebildet und blos Aether wird entbunden.

9.

Wenn *wasserfreie Schwefelsäure* auf Alkohol oder Aether wirkt, so entstehen verschiedene Producte, deren Geschichte noch sehr unvollständig ist. Das Hauptproduct ist die von H. Magnus entdeckte Isäthionsäure. Bei Sättigung des Alkohols mit wasserfreier SO^3 kann nach H. Liebig die Erzeugung von Aetherschwefelsäure nicht vermieden werden. Mit Aether entsteht dabei Weinöl (schwefelsaures Aetherol), welches bei seiner Auflösung in Wasser in süsses Weinöl (Ae-

therol $C_4 H_8$) und in Aetherschwefelsäure zerfällt. Bei Sättigung des Aethers mit wasserfreier SO_3 bei 0_0 bildete sich ebenfalls nach H. Liebig viel schweflige Säure. Endlich bemerkte man noch bei dieser Einwirkung eine andere Säure (vielleicht die Aethionsäure des H. Magnus).

Die Verschiedenheit der innern Constitution der ätherschwefelsauren und isäthionsauren Salze ist von H. Liebig durch eine Reihe schöner Versuche genügend dargethan worden. Demzufolge betrachtet er die Isäthionsäure als eine Verbindung von einem oxydirten Kohlenwasserstoffe $C_4 H_8$ mit Unterschwefelsäure. Das Dasein letzterer sucht er durch den Versuch zu bekräftigen, dass die isäthionsauren Salze, mit KO hydrat zusammengeschmolzen, Wasserstoffgas entwickeln und der Rückstand SO_3, KO und SO_2, KO enthält, während die ätherschwefelsauren Salze diess nicht thun.

Mit dieser Annahme lassen sich jedoch folgende Umstände nicht wohl vereinen:

1) Die Analyse der isäthionsauren Salze zeigt einen Mehrgehalt von 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff, als nach der Formel der Säure sich ergiebt; diese sollen nur in den Salzen als 1 Aeq. Wasser vorhanden sein.

2) Dieses Wasser kann weder durch Hitze noch in der Leere über SO_3 entfernt werden.

3) Das isäthionsaure Ammoniak enthielte nach dieser Formel 2 Aeq. Wasser, eine Anomalie unter den Ammoniaksalzen.

4) Die Verbindungen, welche aus der Vereinigung eines organischen Stoffes mit einer Mineralsäure entstehen und sich noch mit andern Basen verbinden, wie die Aethersäuren, sind *saure* Salze:

[(Säure + Basis) + (Säure + Wasser)]
| |
Aether Kali etc.,

während nach H. Liebig's Formel die Isäthionsäure ein neutrales Salz wäre.

5) Endlich kann man noch hinzusetzen, die Verbindung $C_4 H_8$ O ist hypothetisch; es wäre ein Oxyd von ölbildendem Gas.

Um nun nach derselben Formel und nach der Aethyltheorie die Bildung der Isäthionsäure zu erklären, kommt man ebenfalls in Verlegenheit. Schwefelsäure entrisse hiernach dem Alkohol keine Basis, weder Aethyloxyd noch das vorhandene Was-

ser, sondern sie wirkte oxydirend ein, indem ein Theil ihres Sauerstoffs dem Aether Wasserstoff entrisse, um Wasser zu bilden, welches in die Zusammensetzung der Salze eingeht, während das Wasser des Alkohols (des Aethyloxydhydrats) abgeschieden wird. So muss man sich doch diesen Vorgang erklären, da Aether gleichfalls Isäthionsäure giebt.

Wenn man dagegen die Isäthionsäure als zusammengesetzt betrachtet aus:

$$_4C\ (H_5\ O_3)_8\ ,\ 2SO_2,$$

nämlich aus 2 Aeq. schwefliger Säure und einer Verbindung C_4 H_8 O_3, welche H. Gregory durch Destillation von Holzgeist mit Braunstein und Schwefelsäurehydrat erhielt, so lässt sich ihre Entstehung viel natürlicher erklären.

Da bei der Einwirkung von wasserfreier SO_3 auf Alkohol sich stets Aetherschwefelsäure bildet und diese wieder in Aether und Schwefelsäure zerfällt, so lässt sich der Vorgang ansehen, als geschehe er mit Aether. Ich glaube nur, dass durch Elementarwirkung der wasserfreien SO_3 dieser Aether oxydirt wird. *Die Bildung von schwefliger Säure bei einer Oxydation durch* SO_3 *entspricht ebenfalls ganz der Erfahrung*, übrigens wurde sie auch von H. Liebig bei diesem Processe wahrgenommen; hingegen die Unterschwefelsäure ist noch nicht durch Desoxydation von Schwefelsäure hervorgebracht worden. Die Reaction der isäthionsauren Salze mit Kalihydrat ist dann sehr einfach, nämlich:

$$C_4\ (H_5\ O_3)_8\ ,\ 2SO_2 + 2(KO,\ HO) =$$
$$= SO_2\ ,\ KO + SO_3\ ,\ KO + H + \text{organ. Stoff.}$$

Die Hälfte der schwefligen Säure erleidet eine Oxydation durch Wasser, dessen Wasserstoffgas frei wird. Nur aber geben die Versuche nicht an, was aus dem organischen Stoffe wird. Es bedarf also diese Reaction noch eines genauern Studiums

Die Bildung der Isäthionsäure ist von H. Regnault *) noch auf einem andern Wege beobachtet worden, aus welcher Beobachtung hervorgeht, wie enge ölbildendes Gas, Alkohol und Aethe mit einander verwandt sind. Wenn man nämlich reines ölbildendes Gas mit wasserfreier Schwefelsäure zusammenbringt, das Product in Wasser löst urd mit Baryt sättigt, so erhält man ein

*) *Annales de Chim.* T. 65. 98.

Salz, das genau die Charaktere und die Zusammensetzung des isäthionsauren Baryts zeigt. Nach H. Regnault bildet sich beim Zusammenbringen von ölbildendem Gase mit wasserfreier SO_3 die Verbinbung

$$C_4\ H_8,\ 2SO_3$$

und kein weiteres Nebenproduct, nicht einmal wässerige SO_3. Obige Verbindung hat er aber nicht direct analysirt, und aus seinen Versuchen geht die Abwesenheit von Schwefelsäurehydrat ebenfalls nicht hervor, denn er bemerkt in seiner Abhandlung *): „*Il faut remarquer que la quantité d'acide sulfurique libre, trouvée dans l'expérience, est augmentée de toute la quantité d'acide sulfurique à 1 at. d'eau, qui distille avec l'acide sulfurique anhydre, quand on prépare celui-ci au moyen de l'acide de Nordhausen.*" Ferner führt er an, dass, obgleich er einen starken Ueberschuss von ölbildendem Gase durch das mit freier Schwefelsäure gemengte Product leitete, es ihm nicht gelang, diese vollkommen zu sättigen. Offenbar widerstand also die vorhandene wasserhaltige Schwefelsäure der Einwirkung des Gases; was beweist aber, dass dieses SO_3 hydrat blos von der Destillation herrührte? Eben so wenig geht aus seinen Versuchen hervor, dass das Product die Constitution besitze, die er ihm anweist.

In Uebereinstimmung mit meiner Ansicht der Zusammensetzung der Isäthionsäure ist das Product der Einwirkung der wasserfreien SO_3 auf $C_4\ H_4$, *vorausgesetzt, dass sich kein anderes Nebenproduct bilde*, folgendes:

$$C_4\ (H_4\ O_2)_6,\ 2SO_2.$$

Also eine Oxydation wie beim Zusammenbringen derselben Säure mit Aether. Durch Wasser zerfällt die obige Verbindung in

$$C_4\ (H_5\ O_3)_8,\ 2SO_2.$$

Für sich in Wasser gelöst und zum Sieden gebracht, wird die Isäthionsäure nicht zersetzt **); man kann sie unverändert bis zur Syrupsconsistenz abdampfen. Die von H. Regnault erhaltene Säure besitzt dagegen diese Eigenschaften nicht, denn: „*Sa dissolution ne peut plus être évaporée sans décomposi-*

*) A. a. O. p. 103.

**) Poggend. Annal. T. 37. p. 73.

tion ni par la chaleur, ni dans le vide sec; ni même dans l'air sec *).

Dieser Gegenstand bedarf also einer nochmaligen Prüfung, ehe sich mit Bestimmtheit etwas darüber aussprechen lässt. Ueberhaupt wäre man eher im Stande, die Zerlegungen der organischen Substanzen auf eine einfache und natürliche Weise zu erklären, wenn man alle Producte kennte, welche sich bei ihrer Zersetzung bilden; auf das Wasser wird oft zu wenig geachtet. Es ist augenscheinlich, dass manchmal ein secundärer Körper für das unmittelbare Zersetzungsproduct gehalten wird, wie z. B. bei der Wirkung des Chlors auf Alkohol, wo das Chloral sich erst durch die Einwirkung des Chlors auf den entstandenen Aldehyd bildet. So kann also noch nicht mit Bestimmtheit ausgemittelt werden, wie das Weinöl, dessen Formel nach H. Liebig und Sérullas **)

$$C_8\ H_{18}\ O,\ 2SO_3$$

ist, zu betrachten sei; H. Liebig betrachtet dasselbe als ätherschwefelsaures Aetherol, da es bei Erwärmung mit Wasser in Aetherschwefelsäure und Aetherol zerfällt.

Die Bildung des Weinöls bei trockner Destillation der ätherschwefelsauren Salze spricht aber meines Erachtens sehr deutlich gegen diese Annahme, da die Aetherschwefelsäure sich bekanntlich schon bei 124° zersetzt und es also nicht wahrscheinlich ist, dass sie in einem Producte, das bei höherer Temperatur aus einem ihrer eignen Salze erzeugt worden ist, fertig gebildet enthalten sei.

Uebrigens das Zerfallen des Weinöls in Aetherschwefelsäure und in Aetherol bei Erwärmen mit Wasser, d. h. in den Kohlenwasserstoff $C_4\ H_4$, ist von grossem Interesse, denn hier zeigt sich ein Endproduct von gleicher Zusammensetzung, als eine, zur Darstellung einer unter denselben Umständen wie das

*) *Annal. de Chim. T. 65. p. 103.*

**) Die Analysen von Hennel und Dumas weichen bedeutend davon ab: *Annal. de Chim., T. 35. p. 154.* u. Dumas, *Traité de Chim. appl. aux Arts, T. V. p. 545.*

Weinöl sich erzeugenden Säure, angewandte Substanz (ölbildendes Gas).

10.

Ich hätte gewünscht, die Einwirkung der Alkalien auf Alkohol eben so speciell betrachten zu können, als ich es für die Säuren gethan habe, aber man weiss noch zu wenig Bestimmtes darüber.

In nebenstehender Tafel wird man die Einwirkung der Säuren übersichtlich zusammengestellt finden.

Reactionstabelle der zusammengesetzten elektro-negativen ***Körper auf Alkohol*** $= C_4 (H_6 O_2)_8$.

Einwirkende Körper.	Binäre Wirkung.	Elementarwirkung.	Erhaltene Producte.
Schwefelsäurehydrat.	$C_4 (H_5 O)_6 = a$, $HO = b$ a verbindet sich mit SO_3 u. b mit SO_3.	keine.	$[(C_4(H_5O)_6(+SO_3)+(SO_3+HO)]$ Aetherschwefelsäure, zerfällt bei 124° in Aether.
Phosphorsäurehydrat.	dieselbe.	keine.	$[(2C_4 (H_5 O)_6 + P_2 O_5) + P_2 O_5 + 2HO)]$ Aetherphosphorsäure, zerfällt gleichfalls.
Salpetersäurehydrat.	dieselbe.	d. salpetersaure Aether desoxydirt sich zu salpetrigsaurem; dessen Sauerstoff oxydirt Aether zu Aldehyd u. Essigsäure; letztere veranlasst die Bildung von Essigäther.	$(C_4 (H_5 O)_6 + NO)_3$, $(C_4 (H_4 O_2)_6 + HO$, $(C_4 (H_3 O_3)_6 + HO)$. Salpeteräther, Aldehyd, Wasser, Essigsäurehydr. $(C_4 (H_5 O)_6 + C_4 (H_3 O_3)_6)$, HO Essigäther, Wasser.
Chlorsäurehydrat.	dieselbe.	d. chlorsaure Aeth. zerfällt; dessen Sauerstoff bildet Essigsäure, und diese, Essigäther; dessen Chlor entzieht Wasserstoff, die gebildete Salzsäure bildet Chlorwasserstoffäther.	$(C_4 (H_3 O_3)_6 + C_4 (H_5 O)_6)$, Essigäther, HO Wasser, HCl Chlorwasserstoffsäure, $C_4 (H_5 Cl)_6$, Chlorwass. Aether, HO Wasser.
Chlorwasserstoffsäure.	dieselbe.	d. Aether $C_4 H_{10} O$, $H_2 Cl_2$, folgt d. Gesetze der Hydrochlorate und wird $C_4 H_{10} Cl_2$ und Wasser.	$C_4 (H_5 Cl)_6$ Chlorwasserstoffäther, $2HO$ Wasser.
Eisenchlorid.	dieselbe.	d. Aether $3C_4 H_{10} O$, $F_2 Cl_6$ wie b. Hydrochl. wird zu Eisenox. u. Chlorwassstoffäth.	$3C_4 (H_5 Cl)_6$, FO_3, Eisenoxyd und HO Wasser.
Borfluorid.	dieselbe.	der Borfluoridäther zerfällt; das Wasser zerlegt das Borfluorid.	$3C_4 (H_5 O)_6$ $Bo O_3$ Borsäure, $(3HF + Bo F_3)$ Borhydrofluorid.
Schwefelsäure, wasserfreie.	dieselbe.	d. gebildete Aetherschwefelsäure wird durch die wasserfreie Schwefelsäure oxydirt.	$[(C_4 (H_5 O_3)_8 + SO_2) + (SO_2 + HO)]$ Isäthionsäure.

Zweite Abtheilung.

Betrachtungen über den Chloräther und den Chlorwasserstoffäther. Die Gegner der Aethyltheorie stützen sich unter andern auf den Umstand, dass, bei Annahme des hypothetischen Radicals $C_4\ H_{10}$, der Chloräther (die Flüssigkeit der holländischen Chemiker) aus der Aetherreihe trete. Nach der Aethertheorie des Herrn Dumas und in Gemässheit seiner eignen Theorie von den abgeleiteten Radicalen betrachtet H. Laurent diesen Körper als eine Verbindung *) von:

$$C_4\ H_6\ Cl_2 + H_2\ Cl_2,$$

d. h. nach seiner Nomenclatur, als chlorwasserstoffsaures Chloretheras; auf ähnliche Weise ist nach demselben der Chlorwasserstoffäther (das Aethylchlorür), d. h. das chlorwasserstoffsaure Etheren:

$$C_4\ H_8 + H_2\ Cl_2.$$

Endlich fand der genannte Chemiker noch zwei analoge Verbindungen, welchen er die Namen chlorwasserstoffsaures Chloretheris:

$$C_4\ H_4\ Cl_4 + H_2\ Cl_2$$

und chlorwasserstoffsaures Chloretheres:

$$C_4\ H_2\ Cl_6 + H_2\ Cl_2$$

beilegte. Man merke wohl, dass weder Chloretheris noch Chloretheres isolirt sind.

Bei Behandlung dieser Körper mit Chlor zerfallen sie alle in Chlorkohlenstoff (in den der Oxalsäure entsprechenden $C_2\ Cl_6$) *und in Chlorwasserstoffsäure* **). Diess ist ein unumstösslicher Beweis, dass sie keine Chlorwasserstoffsäure enthalten, wenn man nicht die Absurdität behaupten will, dass Chlor Chlorwasserstoffsäure zerlege, um Chlorwasserstoffsäure daraus zu bilden. Denn in der That hat man für den Chloräther:

$$C_4\ H_6\ Cl_2 + H_2\ Cl_2 + 12Cl,$$

d. h. plus die Quantität Chlor, welche erforderlich ist, um H_6 zu entziehen und wieder zu ersetzen; man erhält demnach:

$$C_4\ Cl_8 + H_8\ Cl_8.$$

*) Vergleiche deren Zusammenstellung in den Annalen der Pharmacie, T. 22. p. 103.

**) *Annales de Chimie. T. 64. p. 329.*

Der erhaltene Chlorkohlenstoff ist aber nicht $C_4\ Cl_8$, d. h. die dem Kohlenoxyd entsprechende Verbindung, sondern $C_2\ Cl_6$ oder $C_4\ Cl_{12}$. Auf gleiche Weise giebt der Chlorwasserstoffäther:

$$C_4\ H_8 + H_2\ Cl_2 + 16 Cl = C_4\ Cl_8 + H_{10}\ Cl_{10};$$

ferner das sogenannte chlorwasserstoffsaure Chloretheris:

$$C_4\ H_4\ Cl_4 + H_2\ Cl_2 + 8 Cl = C_4\ Cl_8 + H_6\ Cl_6;$$

endlich das chlorwasserstoffsaure Chloretheres:

$$C_4\ H_2\ Cl_6 + H_2\ Cl_2 + 4 Cl = C_4\ Cl_8 + H_4\ Cl_4.$$

Selbst bei der Annahme, dass das Chlor zuerst successive die verschiedenen Verbindungsstufen hervorbringe und nur die letzte Verbindung gänzlich in Chlorkohlenstoff verwandele, erhält man blos $C_4\ Cl_8$.

Betrachtet man im Gegentheil die Zusammensetzung dieser Körper nach folgender Art:

Chlorwasserstoffäther $= C_4\ (H_5\ Cl)_6$
Chloräther $= C_4\ (H_4\ Cl_2)_6$
Chlorwasserstoffs. Chloretheris $= C_4\ (H_3\ Cl_3)_6$
Chlorwasserstoffs. Chloretheres $= C_4\ (H_2\ Cl_4)_6$,

so wären sie Chlorkohlenstoff (im Maximo), in welchem successive 2, 3, 4, 5 Aeq. Chlor durch 2, 3, 4, 5 Wasserstoff vertreten sind, oder auch, umgekehrt, ein entsprechender Kohlenwasserstoff, worin successive 2, 3, 4, 5 Aeq. Wasserstoff durch 2, 3, 4, 5 Aeq. Chlor ersetzt sind. Die Reaction des Chlors auf alle diese Körper besteht nun ganz einfach darin, dass es ihnen allen Wasserstoff entzieht und die entrissenen Aequivalente durch eine gleiche Anzahl wieder substituirt.

Aus dieser Ansicht geht ferner hervor: 1) die Unmöglichkeit, mit ölbildendem Gase und Chlor den Chlorwasserstoffäther hervorzubringen, indem letzterer ein Aequivalent Wasserstoff mehr enthält als das ölbildende Gas; 2) die Möglichkeit, dass das Umgekehrte stattfinde, nämlich die Bildung von ölbildendem Gase aus Chlorwasserstoffäther, durch Abgabe von 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Chlor. In der That wenn man Chlorwasserstoffäther durch ein glühendes Porcellanrohr streichen lässt, so erhält man ölbildendes Gas und Chlorwasserstoffsäure.

Die Chemiker, welche die Existenz von Chlorwasserstoff-

säure im Chloräther annehmen, stützen sich auf die Reaction, welche dieser letztere mit Aetzkali hervorbringt. Man erhält nämlich Chlorkalium und ein Gas von folgender Zusammensetzung: $C_4\ H_6\ Cl_2$, dem H. Regnault den Namen Aldehydenchlorid beigelegt hat; demzufolge wird der Chloräther als chlorwasserstoffsaures Aldehydenchlorid betrachtet. Die Unmöglichkeit der Präexistenz von Chlorwasserstoffsäure habe ich schon auseinandergesetzt; ich will nun auch beweisen, dass die Formel, welche ich meiner Theorie zufolge dem Chloräther beilege, vollkommen der Zersetzung entspricht.

Was geschieht durch die Einwirkung einer starken Basis auf jede organische Substanz? In der ersten Abtheilung (*Grunds. XIII.*) sagte ich, die Reaction aller Basen zeige sich durch die Tendenz, aus den Elementen des organischen Körpers eine Säure zusammenzusetzen. Welche Säure wird nun aus einem sauerstofffreien, dagegen chlor- und wasserstoffhaltigen Körper ganz allein gebildet werden können? Gewiss keine andere als Chlorwasserstoffsäure. Die Einwirkung ist also hier dieselbe wie bei der Aetherbildung, nur umgekehrt; bei letzterer wird eine Basis durch eine Säure entzogen, und im vorliegenden Falle entreisst eine Basis der organischen Substanz eine Säure. Es entsteht somit:

$$C_4\ (H_3\ Cl)_4,\ [KO + HCl].$$

Kali und Chlorwasserstoffsäure äussern dann wiederum gegenseitig eine Elementarwirkung (*s. die erste Abtheilung XVI.*), und daraus entsteht Chlorkalium und Wasser.

Nun aber wird man mich fragen, warum entzieht das Kali nicht alles Chlor, so dass blos $C_4\ H_2$ übrig bliebe; diess ist doch ein Beweis, wird man versichern, dass die beiden im Chloräther enthaltenen Chloräquivalente sich nicht unter derselben Form darin befinden. Bevor ich diese Frage beantworte, erlaube man mir, diejenigen, welche mir diese Frage stellen sollten, meinerseits ebenfalls zu fragen, warum, bei Zersetzung des Manganhyperoxyds durch Schwefelsäure, diese letztere aus dem Oxyde nicht mehr als ein Aequivalent Sauerstoff entwikkelt? Wahrscheinlicherweise weil es keine niedrigere Oxydationsstufe für das Mangan als Manganoxydul giebt, auf welche die Säure das Hyperoxyd reduciren könnte. Unsere Frage löst sich also von selbst, indem ich antworte, weil

wahrscheinlicherweise keine niedrigere Kohlenwasserstoffverbindung als das dem Kohlenoxyd entsprechende ölbildende Gas existirt. Nun ist das erhaltene Product, das sogenannte Aldehydenchlorid, von der nämlichen Zusammensetzung wie das ölbildende Gas 4 : 4, indem 1 Aeq. Wasserstoff darin durch 1 Aeq. Chlor vertreten ist. Ich bin gewiss, dass, wenn man das erhaltene Product auf gehörige Weise durch Chlor behandelt, man den andern Chlorkohlenstoff $C\,Cl_2$, welcher dem Kohlenoxyd entspricht, erhalten wird; dieser Versuch wäre sehr interessant.

Diejenigen endlich, denen diese Beweisgründe nicht genügen, mögen mir noch hundert andere Proben zu Gunsten der Präexistenz der Chlorwasserstoffsäure im Chloräther darlegen, ich werde ihnen blos die Reaction mit Chlor entgegenhalten, und meines Erachtens vernichtet ein einziger directer Beweis hundert andere Wahrscheinlichkeitsbeweise.

Diese Bildung gleicher Producte durch die Wirkung desselben Körpers zeigt uns die genaue Verwandtschaft des ölbildenden Gases mit dem Alkohol und dem Aether; bei der Betrachtung der Isäthionsäure in der frühern Abtheilung haben wir schon Gelegenheit gehabt, dieses zu bemerken.

Die obengenannten Verbindungen entsprechen genau dem Aether, dem Aldehyd, der Essigsäure u. s. w., wie aus folgender Uebersicht ersehen werden kann:

Sauerstoffhaltige Verbindungen.		Chlorhaltige Verbindungen.	
Aether	$C_4\ (H_5\ O)_6$	Chlorwasserstoffäther	$C_4\ (H_5\ Cl)_6$
Aldehyd	$C_4\ (H_4\ O_2)_6$	Chloräther	$C_4\ (H_4\ Cl_2)_6$
Essigsäure	$C_4\ (H_3\ O_3)_6$	Chlorwass. Chloretheris	$C_4\ (H_3\ Cl_3)_6$
Aepfelsre.	$C_4\ (H_2\ O_4)_6$	Chlorwass. Chloretheres	$C_4\ (H_2\ Cl_4)_6$
Kleesäure	$C_4\ O_6$	Chlorkohlenstoff	$C_4\ Cl_6$.

Die Entstehung beider Reihen ist ganz dieselbe; einerseits Wasserstoffentziehung durch Sauerstoff und Ersetzung, und in der andern Reihe Wasserstoffentziehung durch Chlor und Ersetzung.

Ich habe Aepfelsäure und Kleesäure in dieselbe Reihe der sauerstoffhaltigen Verbindungen mit aufgenommen, um sie den entsprechenden Chlorverbindungen entgegenzusetzen. Das ge-

meinschaftliche Vorkommen von Essigsäure, Aepfelsäure und Kleesäure rechtfertigt diese Annahme.

Da chlorwasserstoffsaures Chloretheris und Chloretheres Ausdrücke einer unrichtigen Ansicht und überdiess nach einer von Niemand befolgten Nomenclatur gebildet sind, so schlage ich für dieselben die Namen *Essigchlorid* und *Aepfelchlorid* vor, so wie für den der Kleesäure entsprechenden Chlorkohlenstoff die Benennung *Kleechlorid*. Man wird mir vielleicht vorwerfen, dass ich durch Erfindung neuer Namen die Verwirrung noch vermehre, welche durch die neuern Entdeckungen in der organischen Chemie in unsere wissenschaftliche Nomenclatur gebracht worden ist. Diese Namen sollen aber blos den Personen dienen, welche meine Theorie wahr finden werden; mögen die, denen sie nicht einleuchtet, andere Benennungen gebrauchen. Uebrigens sind diese Namen nach der Berzelius'schen Nomenclatur gebildet, welche leider von Manchen nur zu sehr entstellt wird, und ich denke doch, dass der Name Essigchlorid verständlicher ist als chlorwasserstoffsaures Chloretheris. Der Ausdruck Chlorid entspricht einer Säure, und man braucht sich dann nur an die sauerstoffhaltige Verbindung zu erinnern, um augenblicklich die Zusammensetzung des chlorhaltigen Körpers inne zu haben.

Wir müssen warten, bis sich unsere Kenntnisse in dem Maasse erweitert haben, dass wir die ganze chemische Nomenclatur umändern können; aber im jetzigen Augenblicke, wo jeder Tag neue Theorien an das Licht bringt, wo unsere Kenntnisse noch zerstreut und systemlos sind, müssen sich die Chemiker der einfachsten und ausdrucksvollsten nach der Berzelius'schen Nomenclatur gebildeten Benennungen bedienen.

Die reichliche Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure bei der Bereitung der holländischen Flüssigkeit *) erklärt sich ganz einfach aus der Bildung der verschiedenen Zwischenstufen. H. Laurent hat diesen Punct schon ausser allen Zweifel gesetzt.

*) In Zukunft bezeichne ich im Geiste meiner Theorie die holländische Flüssigkeit durch *Aldehydchlorür* (nicht zu verwechseln mit Aldehydenchlorid), da sie die dem Aldehyd entsprechende Chlorverbindung ist, und den Chlorwasserstoffäther durch *Aetherchlorür*.

H. Dumas betrachtet den Chloräther als ein Bichlorür von ölbildendem Gase und den Chlorwasserstoffäther als ein Hydrochlorat desselben Gases. Ich berufe mich nur auf folgenden in die Augen springenden Satz: *Wenn zwei aus gleichen Elementen bestehende Körper durch denselben dritten Körper in dieselben gleich zusammengesetzten Producte zerlegt werden, so sind die beiden Körper von gleicher Zusammensetzung*, d. h. sie gehören beide in dieselbe Ordnung von Verbindungen. Also hiernach wären die beiden Körper entweder beide Bichlorüre, oder beide Hydrochlorate desselben Radicals; allein da der Chlorwasserstoffäther blos ein Aeq. Chlor enthält, so kann er kein Bichlorür bilden. Die unmögliche Annahme von Chlorwasserstoffsäure habe ich schon oben dargethan. Beide Körper sind also weder Bichlorüre noch Hydrochlorate. Wir wollen nun sehen, ob sie vielleicht einfache Chlorüre (im Sinne der Theorie der Kohlenwasserstoffradicale) sein könnten:

Holländ. Flüssigkeit $= C_4\,H_8\,Cl_2 + Cl_2$, Chlorw. Aether $=$
$C_4\,H_{10} + Cl_2$,

oder, allgemein ausgedrückt, hätten wir: $R\,Cl + Cl$ und $R + Cl$. R bedeutet hier ein beliebiges Radical; der erste Körper wäre demnach eine Verbindung eines binären Körpers mit einem Element und der zweite die eines Radicals mit einem Element. Also sind sie von verschiedener Constitution; im Sinne der Theorie der Kohlenwasserstoffradicale sind also diese Körper weder Chlorüre noch Bichlorüre noch Hydrochlorate. Wären sie nicht vielleicht Hydrüre?

$$C_4\,H_6\,Cl_4 + H_2 \text{ und } C_4\,H_8\,Cl_2 + H_2,$$

oder, allgemein ausgedrückt: $R\,Cl_2 + H$ und $R\,Cl + H$. Auch nach diesen Formeln wären nun beide Körper verschiedener Constitution, indem die holländische Flüssigkeit ein Hydrür von Bichlorür und der Chlorwasserstoffäther ein Hydrür von Chlorür wäre; übrigens haben diese Körper, auf solche Art betrachtet, nicht einmal die Analogie für sich, und ich erwähne diese Ansicht blos der Vollständigkeit wegen und um zu zeigen, dass nur ein einziger Weg übrig bleibt, um beide Körper in dieselbe Verbindungsordnung zu bringen. Diess geschieht, wenn man sie nach meiner Theorie gleich RR' betrachtet, d. h. als binäre

Verbindungen der ersten Ordnung, worin der negative Bestandtheil B′ mehr oder weniger durch das Aequivalent eines andern Körpers ersetzt ist, dermaassen, dass sie den Uebergang von $C_4\ H_8$ zu $C_4\ Cl$ bilden.

Ich verbinde mit dieser Abhandlung eine vergleichende Tabelle der verschiedenen Theorien, welche über die Constitution des Aethers aufgestellt worden sind, wodurch man im Stande sein wird, die Wahrscheinlichkeit dieser verschiedenen Theorien zu prüfen.

Vergleichende Tabelle der verschiedenen Aethertheorien.

Theorie des H. Liebig.	Theorie des H. Dumas.	Theorie des H. Laurent.	Theorie der substit. Kohlenwasserstoffe.
Oelbildendes Gas. Ist ein besonderer Kohlenwasserstoff, welcher mit Aether und Alkohol nichts gemein hat.	*Aetherin*, ölbildendes Gas, bekanntes Radical des Aethers; ist weder direct noch indirect in Alkohol oder Aether verwandelt worden.	*Etheren*, öldildendes Gas; Kohlenwasserstoff, in welchem der Wasserstoff ersetzt werden kann; Radical des Aethers.	*Kohlenwasserstoff*, ölb. Gas; entspricht dem Kohlenoxyd; kann durch Chlor, Sauerstoff ersetzt werden.
Aethyloxyd, Aether. Oxyd eines unbekannten Radicals, das bei den Zersetzungen in andere unbekannte Radicale übergeht.	*Aetherinhydrat*, Aether. Das Wasser kann nicht entzogen werden, selbst nicht in den Salzen; widerspricht seiner eignen Substitutionstheorie, bei der Aldehydbildung.	*Etherenhydrat.* Dasselbe wie bei der Theorie des H. Dumas; nur kann das Radical ersetzt werden.	*Kohlenwasserstoff*, Aether, entsprechend der Kleesäure, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Sauerstoff vertreten ist; bildet eine Basis.
Aethyloxydhydrat, Alkohol. Dessen Wasser kann durch wasseranziehende Körper nicht entrissen werden, auch nicht durch wasserzerlegende Körper. (Die Aetherbildung entspringt aus der Affinität der Schwefelsäure zur Basis Aether.)	*Aetherinbihydrat*, Alkohol. Zur Erklärung der Chloralbildung muss man annehmen, Chlor zerlege Wasser, und um die Aldehydbildung auszulegen, zerlegt der Sauerstoff das Wasser. Das Wasser kann durch andere wasseranziehende Körper nicht entzogen werden.	*Etherenbihydrat.* Dasselbe wie bei der Theorie des H. Dumas; nur kann das Radical ersetzt werden.	*Kohlenwasserstoff*, Alkohol, entsprechend der Kohlensäure, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Sauerstoff vertreten sind; bildet ein Subhydrid, d. h. als solcher verbindet er sich nicht mit Säuren.

Theorie des H. Liebig.	Theorie des H. Dumas.	Theorie des H. Laurent.	Theorie der substit. Kohlenwasserstoffe.
Aethylchlorür, Chlorwasserstoffäther. Chlorverbind. eines unbekannten Radicals, das durch Zersetzung in andere unbekannte Radicale zerfällt.	*Aetherinhydrochlorat*, Chlorwasserstoffäther. Um die Bildung des Chlorkohlenstoffs zu erklären, wird angenommen, Chlor zersetze die Salzsäure.	*Etherenhydrochlorat.* Dasselbe wie bei der Theorie des H. Dumas; nur kann das Radical deplacirt werden.	*Kohlenwasserstoff*, entsprechend der Kleesäure oder dem Chlorkohlenstoff *im Maximo*, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor ersetzt ist.
Aldehydenchlorür - Hydrochlorat (holländ. Flüssigkeit). Hydrochlorat des Chlorürs eines unbekannten Radicals; widerspricht der Bildung von Chlorkohlenstoff.	*Aetherinbichlorür* (holländ. Flüssigk.). Verbindung der ersten Ordnung; giebt dieselben Producte als das Hydrochlorat durch Chlor und ist doch anders zusammengesetzt.	*Chloretheras - Hydrochlorat.* Zur Erklärung seines Zerfallens in Chlorkohlenstoff wird angenommen, Chlor zersetze Chlorwasserstoffsäure.	*Kohlenwasserstoff*, entsprechend der Kleesäure oder dem Chlorkohlenstoff *im Maximo*, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Chlor ersetzt sind.
Aldehydenoxyd-Hydrat (Aldehyd). Hydrat eines unbekannten Oxyds mit unbekanntem Radical.		*Etheras-Hydrat*, Etheras ist unbekannt; es ist das Hydrat v. Etheren, in welchem 1 Aeq. Wasserst. durch O ersetzt ist.	*Kohlenwasserstoff*, entsprechend der Kleesäure, in welchem 2 Aeq. Wasserst. durch 2 Aeq. Sauerstoff ersetzt sind.
Aldehydentritoxyd (Essigsäure). Drittes Oxyd eines unbekannten Radicals.		*Etherassäure* (?). Es ist oxydirtes unbekanntes Etheras, mit Sauerst. im Ueberschuss.	*Kohlenwasserstoff*, entsprechend der Kleesäure, in welchem 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. O ersetzt sind.
Chloral. Hydrat eines unbekannten Oxyds mit unbekanntem Radical.		*Chloral.* Hydrat eines unbekannten Körpers.	*Kohlenwasserstoff*, entsprechend der Kleesäure, in welchem 2 Aeq. H durch 2 Aeq. O, und 3 Aeq. H durch 3 Aeq. Chlor vertreten sind.

III.

Ueber die Constitution der organischen Säuren u. s. w. *)

V. *Antwort von* Liebig *auf den Brief von* Berzelius.

(*Compt. rend.* 1838. *No.* 22.)

Wenn man sich auf Thatsachen beschränken will, so ist nichts leichter als die Angriffe des H. Berzelius zurückzuweisen. Ich werde damit, in dem was mich betrifft, beginnen. Ehe die Analyse des citronensauren Silbers ausgeführt war, würde die von Berzelius bestrittene Formel der Citronensäure eine blosse Hypothese gewesen sein. Als aber H. Dumas während meines Aufenthaltes in Paris den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Salzes mit der grössten Sorgfalt ausgeführt, während ich den Silbergehalt scharf bestimmt hatte, schien mir die Frage in Bezug auf die Zusammensetzung der citronensauren, mekonsauren so wie die cyanursauren Salze u. s. w. entschieden. Berzelius bestreitet die aus dieser Analyse abgeleiteten Formeln und unsere Theorie der Wasserstoffsäuren. Ist es aber wohl wahrscheinlich, dass beim Zusammenbringen von Citronensäure und salpetersaurem Silberoxyd in der Kälte eine Umwandlung von der Art eintreten sollte, dass ein Drittheil der Säure in eine andere von der Zusammensetzung der Fumarsäure oder Equisetsäure verwandelt werde, während die andern zwei Drittheile die Zusammensetzung der citronensauren Salze beibehalten? Jene Analyse hat in Betreff der Citronensäure alles entschieden. Hier aber ist noch ein anderer Umstand. Die Mekonsäure hat zur Formel $C_{28}\ H_8\ O_{14}$. Für jedes Atom Basis, welches sich damit verbindet, wird 1 Atom Wasser ausgeschieden; drei Atome Silberoxyd treiben 3 Atome Wasser aus. Welche Umwandlung soll in diesem Salze stattfinden? Es enthält $C_{28}\ H_2\ O_{11} + 3Ag\ O$; es wird bei der gewöhnlichen Temperatur dargestellt und besitzt diese Zusammensetzung, ohne dass es der Wirkung der Wärme ausgesetzt wurde.

Das Gleiche gilt von der Metamekonsäure, der Cyanursäure, der Gallussäure, Gerbsäure u. s. w.

Das gewöhnlich angewandte Verfahren zur Bestimmung

*) Vergl. d. Journ. Bd. 14. 350.

des Atomgewichts einer Säure reicht also hier nicht aus. Die als gültig angenommene Regel hat uns lange Zeit die Anomalien der Phosphorsäure verborgen; sie war die Ursache dieser Anomalien. Wir waren nicht im Stande, sie zu erklären, weil diese Regel unsern Blick verdunkelte. Verlassen wir sie bei der Phosphorsäure und Arseniksäure, so sehen wir augenblicklich klar, und wenn wir uns auch in Bezug auf eine gewisse Classe organischer Säuren davon lossagen, die sich genau wie die Phosphorsäure verhalten, sie werden wir auch hier klar sehen. Wir sind gezwungen, sie zu verlassen, weil sie uns geradezu irre leitet.

Sehen wir andrerseits, welche eigenthümliche Rolle das Wasser in diesen Verbindungen spielt. Ist es wohl Wasser, was wir durch die Metalloxyde austreiben, Wasser, das als solches in den Verbindungen enthalten ist, aus welchen es entweicht? Wer hat diess je bewiesen? Es ist wahr, wir haben es so angenommen, aber wo ist der Beweis, dass wirklich in der Mekonsäure, Cyanursäure u. s. w. Wasser enthalten ist? Dieser Beweis, wenn wir unbefangen urtheilen wollen, fehlt uns. Was wissen wir darüber? Nichts mit Sicherheit, als dass dabei Vertretung eines Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Metall stattfindet. Diess ist die einzige offenbare und genau ermittelte Thatsache.

Ist es nicht sonderbar, wenn Wasser als solches in den Säuren enthalten ist, dass das Silberoxyd, ein so leicht reducirbares Oxyd, im Stande sein soll, sein Aeq. Wasser abzuscheiden und zu ersetzen, während das Kali, eine so kräftige Basis, es nicht auszutreiben im Stande ist?

Ist es nicht noch sonderbarer, dass die weinsauren Doppelsalze mit zwei At. Basis, deren jede ein Atom Sauerstoff enthält, bis zu ihrem Zersetzungspuncte erhitzt werden können, ohne Wasser zu verlieren, während, wenn man eines der Oxyde durch ein anderes ersetzt, das drei Atome Sauerstoff enthält, wie das Antimonoxyd, das Salz sogleich zwei Atome Wasser mehr zu verlieren fähig wird? Die Weinsäure verliert zwei At. Wasser unter dem Einflusse der Basen, welche zwei Aeq. Sauerstoff enthalten; sie verliert vier Atome Wasser, wenn die Basen, die sich damit verbinden, vier Atome Sauerstoff enthalten. Diess ist gewiss eine überraschende Thatsache, eine Erscheinung, die nach der angenommenen Theorie unerklärlich ist. Sie ist es, die wir

zu erklären versucht haben. Wir glauben nicht, dass die Schranke, welche H. Berzelius aufgestellt hat, uns aufhalten darf.

Wer wird leugnen, dass eine der wichtigsten Fragen, welche die organische Chemie zu lösen hat, die ist, wie es möglich sei, dass die verschiedenartigsten Substanzen in ein Radical eingehen können, ohne die Sättigungscapacität abzuändern, wie der Indigo, die Benzoësäure, der Benzoylwasserstoff in das Radical der Schwefelsäure oder der Unterschwefelsäure, wie der Benzoylwasserstoff in das Radical der Ameisensäure eingehen kann, ohne dass die Sättigungscapacität dieser Säuren sich abändert.

Ist es hier nicht klar, dass die Zusammensetzung des Radicals keinen Einfluss hat auf das Vermögen die Basen zu sättigen?

Andrerseits behauptet man im Sinne der angenommenen Theorie, dass, wenn die Menge des Wassers sich ändert, auch die Sättigungscapacität der Säure verändert werde und dass sie vollständig von diesem Wasser abhängig sei, dass bei der Mekonsäure, Weinsäure, Phosphorsäure diese Sättigungscapacität von dem Wasser abhänge, das man austreibt, und von nichts anderem. Man weiss übrigens, dass man der Pyrophosphorsäure ihre ursprüngliche Sättigungscapacität durch Auflösen in Wasser nicht wieder geben kann und dass sie selbst nach zwei Monate langer Berührung mit Wasser das Vermögen, drei Atome Basis zu sättigen, wie vor deren Glühen, nicht wieder erlangt hat.

Dieses Wasser ist demnach kein Wasser, weil es nicht sofort wieder in Verbindung eingeht, weil man annehmen muss, dass es die Rolle einer Basis spielt und weil es in Berührung mit einer Säure, die zu derselben eine mächtige Verwandtschaft besitzt und die in diesem Wasser selbst aufgelöst ist, ganze Monate lange Berührung braucht, um sich damit zu verbinden.

Wenn wir annehmen, dass die Sättigungscapacität der Säuren von einem besondern Verbindungszustande des Radicals mit dem Wasserstoffe herrührt, so erklären wir alle diese Anomalien. Diese Theorie verbreitet eine unzweideutige Klarheit über alle Verbindungen der nicht sauren Körper mit den Metalloxyden, und H. Berzelius wird später sich überzeugen, dass er sie zu schnell verworfen habe.

---

von einer Temperatur von 130°, bei diesem Salze die nämliche Veränderung hervorbringe als eine höhere Temperatur bei dem Natronsalze unter dem gewöhnlichen Drucke hervorgebracht haben würde. In diesen Versuchen war nichts Ueberraschendes, die Wirkung des luftleeren Raumes ist bei den flüchtigen Substanzen der einer höhern Temperatur entsprechend; es war diess also eine wohlbekannte Wirkung. War die Lösung des Problems zu dieser Zeit gefunden? Hatte man durch positive Versuche gefunden und entschieden, dass das aus den citronensauren Salzen ausgetriebene Wasser wirklich Krystallisationswasser sei? Die Beantwortung dieser Fragen wird sich aus dem Folgenden ergeben.

Ich begann im November 1837 eine Arbeit über die Constitution der organischen Säuren und wurde bei meinen Untersuchungen durch eine Theorie geleitet, welche von Davy für die Jod- und Chlorsäure aufgestellt worden ist. Dulong hatte seit langer Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker durch scharfsinnige Betrachtungen über die Zusammensetzung der kleesauren Salze auf dieselbe geleitet. Nach dieser Theorie *werden für jedes Atom Sauerstoff in der Basis, welche sich mit einer Säure verbindet, zwei Atome Wasserstoff in der Form von Wasser ausgetrieben*, oder, was dasselbe ist: *jedes Aequivalent Metall, welches in die Zusammensetzung einer wasserstoffhaltigen Säure eingeht, ersetzt in der neuen Verbindung ein Aeq. Wasserstoff.*

Ich musste also, um das aus dieser Theorie sich ergebende Gesetz anzuwenden, die Classe von Säuren untersuchen, von welchen man wusste, dass sie die Eigenschaft besitzen, sich in mehreren Verhältnissen mit den Metalloxyden zu verbinden, oder, was dasselbe ist, in deren Zusammensetzung ein oder zwei Atome Metall eingehen können. Es war diess eine Classe von Säuren, welche saure Salze und sogenannte basische Salze bildet. Die Cyanursäure, Weinsäure und Mekonsäure gehörten zu dieser Classe. Es bedurfte nur einer Arbeit von vierzehn Tagen, um zu finden, dass man bis dahin die wahre Zusammensetzung der cyanursauren, weinsauren und mekonsauren Salze nicht gekannt hatte; ich fand, dass die Cyanursäure und Mekonsäure drei Reihen von Salzen mit 1, 2 und 3 Atomen Basis bilden. Für jedes Atom Basis, das sich mit der Säure ver-

and, wurde 1 At. Wasser ausgetrieben und durch sein Aequi-
alent Metalloxyd ersetzt. Es ergaben sich daraus die merk-
ürdigen Thatsachen, dass die Cyanursäure in gewissen Sal-
en ihren ganzen Wasserstoff verliert und dass für die vier At.
auerstoff, deren Basen in die Zusammensetzung des Brech-
einsteins eingehen, vier At. Wasser daraus vertrieben werden
önnen, ohne dass das Salz eine andere Zersetzung erleidet.

Die Theorie Davy's trifft also bei diesen drei Säuren mit
er Erfahrung zusammen. Um Brüche von Atomen zu ver-
eiden und die Thatsachen mit den Gesetzen der Proportionen
nd der atomistischen Theorie in Uebereinstimmung zu bringen,
usste ich die Atomgewichte der Cyanursäure und Mekonsäure
erdoppeln.

Man wird sich sogleich von dem innigen Zusammenhange
ieser Untersuchungen mit der Frage wegen der citronensauren
alze überzeugen.

Ich theilte die erwähnten Versuche nebst den sich daraus
rgebenden wichtigen Schlüssen für die organische Chemie, un-
rm 16. November, H. Dumas mit und lud ihn, da ich ein
nermessliches und fruchtbares Gebiet für neue Entdeckungen
or mir sah, ein, seine Talente demselben zuzuwenden und die
rbeit mit mir gemeinschaftlich zu vollenden. Die Academie
ag beurtheilen, ob hierzu persönlicher Vortheil mich bestim-
en konnte, oder nicht vielmehr der Gewinn, welcher der Wis-
enschaft aus den vereinigten Anstrengungen der beiden Che-
iker erwachsen konnte. Ob H. Dumas vor Empfange meines
riefes die Lösung der Frage wegen der citronensauren Salze
chon gefunden, darüber möge man aus der Antwort urtheilen,
ie ich von ihm unterm 24. Novbr. erhielt. „Ich nehme," schrieb
r, „Ihren Arbeitsplan ohne Zögern an; es ist ein glänzendes
Feld auszubeuten. Was ich mit der Citronensäure gemacht habe,
timmt sehr gut mit dem, was Sie bei dem Brechweinstein ge-
ehen haben. Untersuchen Sie gefälligst den citronensauren Ba-
ryt, indem Sie ihn stark erhitzen, ohne dass er eine Zersetzung
rleidet. Ich glaube, dass er die Frage entscheiden wird. Ich
abe meine Notizen nicht zur Hand, sonst würde ich Ihnen die
Zahlen schreiben. Er verliert mehr Wasser, als Berzelius
ihm entzogen hat."

Es ist also ausser Zweifel, dass H. Dumas den 24. No-

fentlicht, worin er alle Thatsachen oder Formeln oder Versuche in Anspruch nimmt, welche H. Dumas in die Note vom 18. December aufgenommen hatte und die nicht das Eigenthum H. Dumas's und nicht das unsrige waren.

Insofern H. Pelouze Versuche, Thatsachen reclamirte, die er vor H. Dumas gefunden hatte, Formeln und Analysen, war seine Reclamation gerecht und H. Dumas musste diess anerkennen. H. Pelouze reclamirt aber auch als sein Eigenthum eine individuelle Meinung, die er sich gebildet hatte, der zufolge er das Drittelatom Wasser der citronensauren Salze, welches sie beim Erhitzen verlieren, als fertig gebildetes Wasser oder Krystallwasser betrachtet. Diese Ansicht über die Constitution der Citronensäure beruhte auf keiner von H. Pelouze gefundenen positiven Thatsache, sie war durchaus kein auf Versuche gegründeter Schluss, denn sie konnte aufgestellt werden, ohne die seinigen zu kennen, man konnte sich dieselbe bilden, ohne andere Versuche als die von Berzelius zu kennen. Die Reclamation einer individuellen Meinung aber konnte vor der Academie nicht wohl stattfinden, es scheint demnach, dass H. Pelouze die Entdeckung der Constitution der Citronensäure habe reclamiren wollen. Diese aber muss ich ihm streitig machen, im Interesse der Wahrheit und mit der innigen Ueberzeugung, dass die Versuche von H. Pelouze durchaus nicht zur Lösung des Problems führen konnten. Es war die Untersuchung der cyanursauren und mekonsauren Salze, überhaupt die Existenz analoger Körper, welche die Frage entschieden hat u. s. w.

Nach Vortrag dieses Briefes in der Academie erklärte H. Pelouze, dass es nicht seine Meinung gewesen sei, sich die Entdeckung der Formel der Citronensäure zuschreiben zu wollen. Er habe blos die Versuche über die Entwässerung der citronensauren Salze und eine von ihm daraus gezogene Folgerung reclamirt.

IV.

*Untersuchungen über die Natur und die chemischen Eigenschaften der Zuckerarten *).*

Von

EUGÈNE PELIGOT.

(Annal. de Chimie et de Phys. Févr. 1838. p. 113.)

Der süsse Geschmack einer grossen Anzahl organischer Producte rührt von der Anwesenheit eigenthümlicher Substanzen her, welche die Natur reichlich in den verschiedenen Theilen der Pflanzen vertheilt hat. Da dieser Geschmack sich leicht und allgemein erkennen lässt, so musste er anfangs als generischer Charakter dienen und war die Veranlassung, dass Körpern der Name Zucker gegeben wurde, welche man bei dem weitern Fortschreiten der Wissenschaft bald genöthigt war von einander zu trennen. Man sah sich daher in die Nothwendigkeit versetzt, eine nicht so unbestimmte Classification einzuführen, weswegen man alsdann seine Zuflucht zu einer specifischen Eigenschaft nahm, welche die gewöhnlichsten und wichtigsten zuckerhaltigen Substanzen zeigen, und die Chemiker übereinkamen, blos diejenigen Producte als wirklichen Zucker zu betrachten, die sich unter dem Einflusse des Wassers und der Hefe in Alkohol und Kohlensäure umwandeln können. Es wurden daher von den Körpern, welche diesen letztern Charakter zeigen, die mit dem süssen Geschmacke begabten Substanzen unterschieden, welche in der Milch, der Manna, in der Wurzel des Süssholzes u. s. w. gefunden werden, die, da sie der Gährung nicht fähig sind, nicht zu der Gruppe gehören, mit der wir uns jetzt speciell beschäftigen wollen.

Es wird allgemein angenommen, dass es zwei Varietäten von Zucker gebe. Nimmt man blos auf die am meisten in die Augen fallenden Charaktere Rücksicht, so zeigt sich die eine dieser Varietäten in der Gestalt durchsichtiger Krystalle von bedeutendem Volumen und grosser Regelmässigkeit, oder kann in dieser erhalten werden. Das Zuckerrohr,

*) Eine vorläufige Notiz von dieser Arbeit wurde bereits im 13. Bande S. 69. gegeben.

die Runkelrübe, der Ahorn werden bearbeitet, um diesen Zucker zu erhalten, und seiner Anwesenheit verdanken der Mais, die Melonen, Kürbisse, Kastanien und mehrere Wurzelarten ihren süssen Geschmack. Diese Varietät macht den gewöhnlichen Zucker, den käuflichen, aus.

Die andere Varietät ist in den Trauben, den Aepfeln, den Stachelbeeren und vielen andern Früchten vorhanden, welche immer zugleich eine saure Reaction zeigen. Dieser Zucker wird nur mit Schwierigkeit in festem Zustande erhalten und fast immer in dem Zustande von Krystallen von bestimmbarer Gestalt. Der süsse Geschmack, den er zeigt, ist nicht so stark wie der des gewöhnlichen Zuckers. Ohne von den chemischen Charakteren zu sprechen, die, so zu sagen, entgegengesetzt sind, wie wir im Verlaufe dieser Arbeit zeigen werden, reichen die eben erwähnten auffallenden Unterschiede hin, um diese zwei Arten leicht von einander zu unterscheiden. Zur Bestätigung des Vorhergehenden sei mir erlaubt, an folgende Thatsache zu erinnern: Jedem wird bekannt sein, dass, als zur Zeit der Continentalsperre Frankreich des zur Consumtion erforderlichen Colonialzuckers beraubt war, man diesen wichtigen Consumtionsartikel durch Traubenzucker zu ersetzen suchte. Nun konnte aber der vereinigte Concurs und die ausdauernden Anstrengungen der Chemiker dieser Zeitepoche, die an grossen Resultaten aller Art so fruchtbar war, ferner das so mächtige Eingreifen des Staatsoberhauptes, kurz das Zusammentreffen von Umständen, die alle dieser Unternehmung günstig waren, nicht eine regelmässige Consumtion des Traubenzuckers bewirken, der schon wegen seines Geschmackes verschmäht und übrigens auch nur in Gestalt von Syrup erhalten werden konnte. Jetzt, wo die Eigenschaften dieses Zuckers besser bekannt sind, würde man, im Falle seine Bereitung wieder von Nutzen wäre, ihn gewiss in fester Form in den Handel bringen. Es scheint jedoch, dass wir hiervon ziemlich entfernt sind, weil in Folge der Zuckerbereitung aus Runkelrüben der Colonialzucker für uns nicht mehr unentbehrlich ist. Der in den sauren Früchten vorhandene Zukker ist übrigens nicht der einzige Zucker, welcher Charaktere zeigt, durch die er sich von dem gewöhnlichen Zucker unterscheidet. Bekanntlich ist eine ziemlich grosse Anzahl von Pflanzenstoffen, besonders die Stärke, die Holzfaser, das Gummi un-

ter verschiedenen Einflüssen fähig, sich in einen Zucker umzuwandeln, der schlecht krystallisirt und der hinsichtlich vieler Eigenschaften mit dem Traubenzucker übereinstimmt. Eben so ist es mit dem Zucker, der aus der Wirkung der Säuren auf den gewöhnlichen Zucker entsteht, mit dem Honigzucker und endlich mit dem Zucker, der in dem diabetischen Urine gefunden wird.

Die Aehnlichkeit, welche zwischen diesen Producten besteht, ist so gross, dass bis jetzt die Chemiker diese verschiedenen zuckerhaltigen Substanzen für identisch mit dem Traubenzucker gehalten haben. Aber Biot's schöne Untersuchungen über die Wirkung, welche ihre Auflösungen auf das polarisirte Licht ausüben, beweisen, dass ihre Vereinigung in eine einzige Art vielleicht voreilig wäre. Es ist möglich, dass, wenn man die Eigenschaften dieser verschiedenen Producte noch besser kennen lernt, man später auf neue Unterabtheilungen kommen wird. In jedem Falle aber werden die eben angeführten so hervorstechenden Verschiedenheiten sie immer von dem gewöhnlichen Zucker unterscheiden.

Ungeachtet des Interesses, welches die chemischen Eigenschaften der verschiedenen Zuckerarten, deren Ursprung ich angegeben habe, darbieten, sind bis auf den heutigen Tag diese Eigenschaften nur sehr unvollkommen bekannt. Und doch haben die Umstände, unter denen diese Körper sich vorfinden, sich erzeugen und verändern, ihr reichliches Vorkommen in den Pflanzen, ihre commercielle Wichtigkeit, endlich die Schwierigkeiten, welche ihre Bereitung darbietet, sie lange schon unter die Zahl der wichtigsten Substanzen gestellt, welche das Studium der organischen Körper darbietet. Man muss sich wundern, dass die Chemiker diese Substanzen so sehr vernachlässigt haben und dass ihre Geschichte nicht eben so genau wie die so vieler andern bekannt ist, welche in jeder Hinsicht geringeres Interesse verdienen und doch weit genauer untersucht wurden.

Man kann diess, glaube ich, verschiedenen Ursachen zuschreiben. Die organische Chemie, als wirkliche Wissenschaft betrachtet, besteht nur erst seit einigen Jahren. Die neuern Chemiker, welche den Grund dazu legten, bewiesen gewiss eine ausgezeichnete Thätigkeit, indem sie die zerstreuten Beobachtungen ihrer Vorgänger mit allen den neuen Thatsachen zusam-

menstellten, die sie entdeckten oder erklärten. Die Geschichte der schnellen und gleichsam freiwilligen Entwickelung einer Wissenschaft, in der noch so viel zu thun ist, wird ohne Zweifel in den Jahrbüchern der Wissenschaften unserer Zeit einen besondern und ausgezeichneten Platz einnehmen. Wenn nun aber die Meinungen, welche über verschiedene Reihen von Körpern gehegt werden, in keinem Verhältnisse mit dem allgemeinen Zustande der Wissenschaft stehen, so muss man es vornehmlich dem Mangel an Zeit beimessen, die nothwendiger Weise den Chemikern fehlen musste, da sie, wie es wirklich der Fall war, mit gleich wichtigen Untersuchungen beschäftigt waren.

Vielleicht hielt aber auch die eigenthümliche Natur der zuckerhaltigen Substanzen die Chemiker, welche sich mit ihnen zu beschäftigen wünschten, davon ab. Es ist weit leichter, Körper zu untersuchen, welche bestimmte und hervorstechende Charaktere, ganz bestimmte Zusammensetzungen zeigen, welche Verbindungen bilden, die sich leicht erzeugen und absondern lassen, als sich mit der Untersuchung von Substanzen zu beschäftigen, die, wie die Zuckerarten, gegen Verbindungen völlig indifferent sind, durch ihre Elementarzusammensetzung nur wenig sich von einander unterscheiden und sich leicht verändern, indem sie sehr häufig das eigenthümliche Gepräge völlig bestimmter Körper, das Vermögen zu krystallisiren, verlieren. Um sich bei Untersuchungen, wie diese sind, nicht zu verirren, muss man lange und vornehmlich ununterbrochen arbeiten; denn die Beständigkeit der Resultate ist zuweilen der einzige Beweis für ihre Richtigkeit. Die verschiedenen Umstände bei der Bereitung der Körper müssten alsdann nothwendig in Anschlag gebracht werden, und der Beobachter kann nur dadurch, dass er keinen dieser Umstände aus dem Gesichte verliert, in den erhaltenen Resultaten eine moralische Garantie finden, die ihn auf allgemeine und theoretische Folgerungen leitet.

Es ist auch möglich, dass die scheinbare Einfachheit, welche die Geschichte der Zuckerarten, der Stärke, der Holzfaser und anderer ähnlicher Producte darbietet, einige Chemiker verführte und sie hinderte, Hand an ein Gebäude von einer dem Anscheine nach so regelmässigen und einfachen Bauart zu legen. Es ist eine Eigenthümlichkeit der Erfahrungswissenschaf-

ten, dass in jeder Zeitepoche die in ihr bestehenden Meinungen fast immer diejenigen zufrieden stellen, die sie aufstellen, so wie die, welche sie annehmen. Man vergisst zu oft, dass die Resultate, zu denen man gelangt, nur als Grenzpfähle betrachtet werden müssen, die bestimmt sind, unsere Nachfolger auf einen weit vollkommnern Weg zu leiten, den wir vielleicht glücklicher Weise gar nicht vermuthen.

Diese Betrachtungen schienen mir nützlich, um es begreiflich zu machen, wie ich auf die Unternehmung einer Arbeit über die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Zuckerarten geleitet wurde und in welchem Geiste ich die mir selbst auferlegte Arbeit zu vollenden gesucht habe. Nach einer zweijährigen anhaltenden Untersuchung über diesen Gegenstand will ich nicht behaupten, ihn so behandelt zu haben, dass den Chemikern noch wenig zu thun übrig bliebe, die sich unmittelbar nach mir damit beschäftigen werden; ich glaube im Gegentheil, oder vielmehr ich hoffe, dass sie noch viel weiter als ich gehen werden. Auch habe ich meinen Resultaten die transitorische Auslegung, wenn mir der Ausdruck gestattet ist, zu geben gesucht, die sich immer am meisten den Zahlen nähert, welche die Erfahrung darbietet, so wie ich auch alle theoretischen Ableitungen, die nicht nothwendiger Weise daraus herorgingen, vermieden habe. Was ich für die Zuckerarten gethan habe, wird auch für die Gummiarten, die Stärke, den Milchzucker, den Mannit und die andern organischen Producte, welche man neutrale nennt, geschehen müssen. Dann erst kann der Zusammenhang bestimmt werden, der zwischen diesen verschiedenen Körpern besteht, dann erst wird diese natürliche Gruppe etwas relativ Vollkommenes zeigen, wie andere Reihen organischer Körper und besonders die Alkoholreihe uns darbieten.

In dieser ersten Abhandlung habe ich mir vornehmlich die Eigenschaften und die Zusammensetzung des gewöhnlichen Zukkers und des Stärkezuckers mittelst Vergleichung zu untersuchen vorgesetzt. Ich werde zuerst von dem gewöhnlichen Zukker sprechen.

Der gewöhnliche Zucker kommt bekanntlich aus zwei Quellen her, welche den Handel mit diesem wichtigen Producte reichlich versorgen. Er wird aus dem Zuckerrohre und der

Runkelrübe gewonnen. Die Identität dieses Zuckers, welches auch immer sein Ursprung sei, ist so deutlich dargethan, selbst für Leute, denen es an allen chemischen Kenntnissen fehlt, dass ich nicht nöthig gehabt habe, mir die Mühe zu nehmen, mich zu erkundigen, ob der zu meinen Versuchen angewandte Zukker aus den Colonien kam oder ob er im Lande fabricirt wurde.

Seit Lavoisier haben fast alle Chemiker nach einander die Elementarzusammensetzung des gewöhnlichen Zuckers bestimmt. Wenn man einigen Werth auf die Zahl der Analysen setzte, so würde keine organische Substanz hinsichtlich der Verhältnisse, welche ihre constituirenden Elemente zeigen, besser bekannt sein. Indessen wenn man die von den genauesten Beobachtern erhaltenen Resultate unter sich vergleicht, so bemerkt man, dass sie Unterschiede zeigen, die in der That gering sind, aber wichtig, wenn man, wie ich es zu thun geneigt bin, so wie man weiter unten sehen wird, das Aequivalent des Zuckers durch eine höhere Zahl darstellt als die ist, welche bis jetzt dafür angenommen wurde. Die eigenthümliche Natur der Zuckerarten macht übrigens ihre Verbrennung sehr schwierig. Daraus erklären sich die Abweichungen bei Bestimmung des Kohlenstoffes, welche die vornehmsten bis jetzt bekannt gewordenen Analysen zeigen. Ich halte es für nützlich, sie hier anzuführen:

	Gay-Lussac u. Thénard.	Berzelius.	Dumas u. Pelletier.
Kohlenstoff	42,47	42,22	42,13
Wasserstoff	6,40	6,60	Wasser
Sauerstoff	51,13	51,18	57,87
	100,00	100,00	100,00.

	Prout.				Liebig.	Brunner.	
Kohlenstoff	42,85	41,9	42,2	42,1	42,30	42,09	42,38
Wasserstoff	Wasser	Wass.	Wass.	Wass.	6,45	6,56	6,26
Sauerstoff	57,15	58,1	57,8	57,9	51,50	51,35	51,36
	100,00	100,0	100,0	100,0	100,00	100,00	100,00.

Man sieht, dass, wenn man ein gleiches Vertrauen in die Geschicklichkeit der Chemiker setzt, von denen diese Analysen herrühren, sich nicht genau sagen lässt, ob der Zucker 42,0 Kohlenstoff oder 42,5 enthält, wie es die allgemein von den Chemikern angenommene Formel erfordert.

Ich glaubte daher ebenfalls einige Analysen mit dem gewöhnlichen Zucker anstellen zu müssen. Ich arbeitete mit ver-

schiedenen Proben der schönsten Candiszuckersorten, die ich in dem Handel finden konnte. Ich erhielt: *)

	1)	2)	3)
Kohlenstoff	42,2	42,26	42,26
Wasserstoff	„	6,50	6,60
Sauerstoff	„	51,24	51,14
		100,00	100,00.

Ehe ich diese Analyse anstellte, hatte ich 42,0, 41,8, 41,9 Kohlenstoff und immer 6,5 Wasserstoff gefunden. Ich wandte damals feines Kupferoxyd an und arbeitete nach dem gewöhnlichen Verfahren. Ich glaube, dass der Zusatz einer kleinen Menge geschmolzenen chlorsauren Kali's nützlich ist, um zu einem noch mehr sich annähernden Resultate bei dieser Bestimmung zu gelangen.

Um alle Ungewissheit hinsichtlich der Zusammensetzung des Zuckers zu beseitigen, hatte Dumas die Güte, zwei Analysen mit Candiszucker anzustellen, wobei er dem Kupferoxyde ein wenig chlorsaures Kali zusetzte. Er erhielt hierbei folgende Zahlen:

	1)	2)
Kohlenstoff	42,4	42,2
Wasserstoff	6,5	„
Sauerstoff	51,1	„
	100,0.	

Endlich hatte Liebig, welcher von Dumas hinsichtlich der Schwierigkeiten benachrichtigt worden war, ich bei Bestimmung des Kohlenstoffes gefunden hatte, die Güte, seinerseits vier Analysen mit Candiszucker anzustellen, die ihm 42,3, 42,43, 42,52, 42,2 für den Kohlenstoff und immer 6,4 für den Wasserstoff gaben.

Da nun die Bestimmung der Menge Wasserstoff in Folge der Analysen Liebig's und ihrer Uebereinstimmung mit den neuen von mir angeführten Analysen keinen Zweifel übrig lassen kann, so kann man folgende jetzt angenommene Formel als die Elementarzusammensetzung des Zuckers in Hunderttheilen darstellend betrachten:

---

*)

	1)	2)	3)
Substanz	0,486	0,400	0,500
Kohlensäure	0,742	0,611	0,764
Wasser	ging verloren	0,234	8,298.

	1)	2)
Substanz	600	1,200
Kohlensäure	921	1,832
Wasser	353	ging verloren.

C_{24}	918,24	42,58
H_{22}	137,28	6,37
O_{11}	1100,00	51,05
	2155,52	100,00.

Es verdient bemerkt zu werden, dass diese Formel so genau als möglich mit der Analyse Gay-Lussac's und Thénard's, der ersten, die überhaupt angestellt wurde, übereinstimmt.

Nachdem diese Zusammensetzung gehörig bestimmt war, suchte ich das Aequivalent oder Atomgewicht des Zuckers zu bestimmen, wobei ich mir eine noch grössere Anzahl von Beweisen zu verschaffen suchte, als es bei Berzelius in der schönen Arbeit geschehen konnte, die er vor 23 Jahren in dieser Absicht unternahm. Man wird sich erinnern, dass der berühmte schwedische Chemiker, der sich allein mit dieser Bestimmung beschäftigte, nur eine salzartige Verbindung, das Bleisacharat, analysirte. Er betrachtete diese Zusammensetzung als ein doppelt-basisches Salz, in welchem der Sauerstoff des Zukkers sich zu dem der Base wie 10 zu 2 verhält. Folgende Formel stellt also dieses Bleisacharat dar:

$$C_{24} H_{20} O_{10} 2PbO.$$

Das von mir analysirte Bleisacharat wurde sowohl nach Berzelius's Verfahren als vermittelst des Zuckers und des ammoniakalischen essigsauren Bleioxydes bereitet. Durch Zusammenbringen der zwei Auflösungen dieser Körper erhält man einen gallertartigen Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen und nachher in kochendem Wasser aufgelöst wird. Wenn man diese neue Auflösung in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel stehen lässt, so sieht man nach Verlauf einiger Tage das Salz, welches man erzeugen will, allmählig in Gestalt weisser, warzenförmiger Krystalle niederfallen. Es wird schnell gewaschen, nachher im luftleeren Raume oder über gebranntem Kalk getrocknet. Um die Bildung von kohlensaurem Bleioxyd gänzlich zu vermeiden, müssen Vorsichtsmaasregeln getroffen werden. Sie sind aber so einfach, dass es überflüssig ist, sie anzugeben.

Die Analyse des Bleisacharates gab mir folgende Resultate:

	1)	2)	3)	4)	5)
Bleioxyd	59,1	59,6	59,1	59,1	59,4
Kohlenstoff	18,5?	19,1	19,1		
Wasserstoff	2,4	2,4	2,5.		

Diese Analysen weichen nur wenig von folgenden von Berzelius erhaltenen Zahlen ab:

Zucker	41,74
Bleioxyd	58,26
	100,00.

Sie entfernen sich aber weit von der Formel $C_{24}\ H_{20}\ O_{10}$ $2 PbO$, die er aus diesen Zahlen ableitete und welche 57,7 Bleioxyd geben. Ich glaube übrigens, dass der Unterschied, welcher zwischen den Resultaten Berzelius's und den meinigen besteht, von dem Trocknen der analysirten Salze abhängt. Ich trocknete das Bleisacharat bei 170° im Oelbade im luftleeren Raume. Es lässt sich ohne Zersetzung über 200° C. erhitzen.

Ich glaube daher, dass sich folgende Formel, als am besten die Zusammensetzung des Bleisacharates darstellend, annehmen lasse:

C_{24}	918,24	19,4
H_{18}	112,31	2,3
O_9	900,00	19,3
$2 PbO$	2789,00	59,0
	4719,55	100,0.

Der wasserfreie Zucker wird alsdann:

C_{24}	918,24	47,5
H_{18}	112,31	5,8
O_9	900,00	46,7
	1930,55	100,0.

Man wird sich erinnern, dass die Formel $C_{24}\ H_{20}\ O_{10}$, welche bis jetzt diesen Körper darstellte, giebt:

---

1) 0,936 Substanz gaben 0,753 schwefelsaures Bleioxyd. 1,285 desgl. gaben 0,928 Kohlensäure und 0,306 Wasser.

2) 0,652 Substanz (dieselbe) gaben 0,375 Blei und Bleioxyd und 0,169 Blei.
1,274 Substanz (dieselbe) gaben 0,881 Kohlensäure u. 0,296 Wasser.

3) 0,942 andres Bleisalz gaben 0,758 schwefelsaures Bleioxyd. 1,000 desgl. gaben 0,693 Kohlensäure und 0,227 Wasser.

4) 0,427 andres Salz gaben 0,241 Blei und Bleioxyd und 0,138 metallisches Blei.

5) 0,841 andres Salz gaben 0,487 Blei und Bleioxyd und 0,155 Blei.

Kohlenstoff	45,0
Wasserstoff	6,0
Sauerstoff	49,0
	100,0.

Wenn das Bleisacharat die Zusammensetzung des trocknen Zuckers mit Wahrscheinlichkeit zu bestimmen gestattet, so giebt dieses Salz, wenn es für sich untersucht wird, kein ganz genaues Anzeichen, um die Zahl bestimmen zu können, welche sein Aequivalent darstellen soll. Der Zucker verbindet sich aber mit andern Basen ausser dem Bleioxyde. Seit langer Zeit ist seine Eigenschaft, den Kalk und Baryt aufzulösen, bekannt. Es bilden sich alsdann wirkliche Sacharate, welche eine merkwürdige Stabilität zeigen. Ich war so glücklich, das Barytsacharat im krystallisirten Zustande zu erhalten. Es ist nothwendig, einige genauere Angaben über die Bereitung dieses neuen Salzes zu machen.

Das Barytsacharat wird direct erhalten, wenn man Barytwasser mit einer wässerigen Zuckerauflösung zusammenbringt. Die Auflösungen werden vermischt, verdünnt und zum Sieden gebracht, worauf man bald in der warmen Flüssigkeit kleine warzenförmige Krystalle entstehen sieht, die sich an die Wände des Gefässes anlegen. Arbeitet man mit concentrirtern Flüssigkeiten, nimmt man z. B. 1 Theil Aetzbaryt, der in 3 Theilen Wasser aufgelöst ist, und mischt die filtrirte Flüssigkeit noch heiss mit einem Zuckersyrup, der 2 Theile Zucker auf 4 Theile Wasser enthält, so sieht man das Gemenge nach einigen Augenblicken zu einem krystallinischen Magma gerinnen, dessen Consistenz bei Erhöhung der Temperatur noch mehr zunimmt. Hat sich das entstandene Barytsacharat einmal gebildet, so kann es mehrere Male mit kaltem Wasser gewaschen werden, denn es ist sehr wenig löslich. Seine ziemlich starke Dichtigkeit macht das Waschen leicht und gestattet selbst das Decantiren anzuwenden. Ich habe nicht nöthig zu sagen, dass dieses Salz, indem es die Kohlensäure eben so schnell absorbirt, wie es bei dem Barythydrat der Fall ist, mit frisch gekochtem Wasser gewaschen und ohne den Zutritt der atmosphärischen Luft getrocknet werden muss.

Dieses Salz zeigt eine glänzende und blätterige Beschaffenheit, welche an das Aussehen der krystallisirten Borsäure er-

innert, sein Geschmack ist ätzend, die Farbe des gerötheten Lackmuspapieres wird durch dasselbe wieder gebläut, wie es das darin enthaltene Alkali thun würde, wenn es frei wäre, die Kohlensäure und folglich alle andern Säuren zersetzen es und scheiden den Zucker davon ab, der mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften wieder erscheint. Der Zucker muss daher als wirkliche Säure betrachtet werden, weil er die Eigenschaft zeigt, sich mit den Basen so leicht zu verbinden. Uebrigens begreift man, dass eine schwächere Säure als die Kohlensäure nicht den sauren Geschmack zeigt, der den meisten Säuren zukommt, und keine Wirkung auf das Lackmuspapier haben kann. Der Zucker spielt die Rolle einer Säure wie das Wasser in dem Barythydrat, und er maskirt folglich keine der alkalischen Eigenschaften der Basen, mit denen er sich verbindet.

Erwägt man die Eigenschaften des Barytsacharates zusammengenommen, so kann man kaum begreifen, dass ein so leicht zu erzeugender Körper nicht schon lange beobachtet worden ist. Diess hängt vielleicht von einer irrigen Meinung ab, welche seine schwache Auflöslichkeit im Wasser zur Ursache hat. „Wenn man Baryt in dem Zuckersyrup aufzulösen versucht," sagt Thomson, „so wird diese Erde beständig in kohlensauren Baryt verwandelt, und sie löst sich folglich nur in sehr geringer Menge auf" *). Dieser vermeintliche kohlensaure Baryt ist ohne Zweifel nichts anderes als Barytsacharat selbst.

Das Interesse, welches die Analyse dieses Salzes darbietet, und die Leichtigkeit, mit der man es in vollkommen reinem Zustande erhält, veranlassten mich, das Verhältniss, welches seine Elemente zeigen, mit vieler Sorgfalt zu bestimmen. Die Bestimmung des Barytes kann mit Genauigkeit geschehen; diess ist aber nicht mit der Bestimmung der organischen Stoffe der Fall. Bekanntlich lässt ein Barytsalz, mit Kupferoxyd verbrannt, eine gewisse Menge Kohlenstoff als kohlensauren Baryt und wahrscheinlich auch einen Theil Wasserstoff als Barythydrat zurück, denn das Kupferoxyd, welches nach der Verbrennung in der Röhre zurückbleibt, zeigt immer eine sehr starke alkalische Reaction. Die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes kann also nicht mit Sicherheit vorgenommen werden;

*) *Thomson système de Chimie, tom. IV. p. 23.*

sie hat jedoch wenig Wichtigkeit, wenn die Natur und die Zusammensetzung der organischen Substanz sich auf andere Weise gehörig bestimmen lassen. Nun ist es aber leicht, sich zu überzeugen, dass der Zucker, welcher in dem Barytsacharat vorhanden ist, die Zusammensetzung und die Eigenschaften des gewöhnlichen Zuckers zeigt.

Das Barytsacharat gab mir folgende Resultate:

	1)	2)	3)	4)
Baryt	31,0	31,0	30,9	30,8
Kohlenstoff	28,1	28,0		
Wasserstoff	4,5	4,4.		

Diese Zahlen stimmen mit folgender Formel überein:

C_{24}	918,24	29,5
H_{22}	137,28	4,4
O_{11}	1100,00	35,4
Ba O	956,88	30,7
	3112,40	100,0.

Das Barytsacharat verliert unter dem Einflusse der Wärme kein Wasser. In der Kälte, im luftleeren Raume oder bei 200° getrocknet, gab es bei der Analyse dieselben Resultate.

Vergleicht man seine Zusammensetzung mit der des Bleisacharates, so bemerkt man, dass in letzterm Salze 2 Aequivalente Bleioxyd mit der Menge Zucker verbunden sind, die mit einem Aeq. Baryt in dem Barytsacharat in Verbindung stehen, welches überdiess das ganze Wasser enthält, das der Zucker verliert, wenn er sich mit dem Bleioxyde verbindet. Ich werde weiter unten auf die Erklärung dieses Resultates zurückkommen.

Wie der Baryt, verbindet sich auch der Kalk mit dem Zucker, wenn man gelöschten Kalk mit einer wässrigen Zuckerauflösung in Berührung bringt; es entwickelt sich Wärme, und wenn das gebildete Kalksacharat getrocknet ist, zeigt es immer dieselbe Zusammensetzung. Es ist ein farbloses, brüchiges, harzförmiges Product. Man kann es auch erhalten, in-

1) Substanz, 0,887; schwefelsaurer Baryt, 0,420.
Substanz, 0,812; Kohlensäure, 0,855; Wasser 0,342.
2) Substanz, 0,428; schwefelsaurer Baryt, 0,976.
Substanz, 0,500; Kohlensäure, 0,307; Wasser, 0,200.
3) Substanz, 0,945; schwefelsaurer Baryt, 0,445.
4) 0,883 Substanz; 0,415 schwefelsaurer Baryt.

dem man es durch Alkohol aus seiner wässrigen Auflösung fällt, zu der man nur Zucker im Ueberschusse zuzusetzen braucht. Das Barytsacharat kann gleichfalls durch das letztere Verfahren erhalten werden, vornehmlich wenn man statt des Alkohols Holzgeist zum Fällen gebraucht. Das Barytsacharat ist in Holzgeist unlöslich, der bekanntlich den Baryt leicht auflöst.

Das Kalksacharat enthält 14 Procent Basis, und die seine Zusammensetzung darstellende Formel ist folgende: $C_{24}\ H_{22}\ O_{11}$, Ca O. Da dieses Salz nicht krystallisirt, so musste ich mich begnügen, seine Aehnlichkeit mit dem Barytsacharate darzulegen, ohne mich lange bei Bestimmung seiner Elemente aufzuhalten.

Das Kalksacharat zeigt eine Erscheinung, die mir alle Aufmerksamkeit zu verdienen scheint. Bei der gewöhnlichen Temperatur ist dieses Salz in sehr grosser Menge im Wasser löslich, wenn man aber die klare und durchsichtige Auflösung erhitzt, so sieht man sie anfangs opalescirend werden, allmählig gerinnen, nachher sich in eine undurchsichtige Masse umwandeln, die im höchsten Grade das Aussehen des durch die Hitze modificirten Eiweisses hat. Das unlöslich gewordene Product ist nichts anderes als Kalksacharat, das sich von der Flüssigkeit abscheiden und selbst mit kochendem Wasser waschen lässt, worin es sich kaum auflöst. Die Eigenschaften dieses Salzes scheinen sich übrigens durch die Wärme nicht zu verändern, wie es bei denen des Eiweisses unter den nämlichen Umständen der Fall ist; denn die Flüssigkeit wird beim Erkalten wieder durchsichtig, indem sie umgekehrt die Erscheinungen zeigt, welche die Erhöhung der Temperatur nach und nach entwikkelt hatte.

Das Kalksacharat zeigt also in einem höhern Grade einen Charakter, den die durch die Base gebildeten Salze ziemlich allgemein besitzen, eine Auflöslichkeit, welche abnimmt, je nachdem die Temperatur zunimmt. Diese Eigenschaft bemerkt man in einem eben so ausgezeichneten Grade in dem Producte, welches aus der Wirkung des neutralen weinsteinsauren Kali's auf Kalk entsteht. Das Salz mit zwei Basen, welches durch Berührung dieser Körper bei Anwesenheit von Wasser entsteht, ist in dieser Flüssigkeit bei der gewöhnlichen Temperatur sehr löslich; wird es aber erwärmt, so gerinnt es. Beim Erkalten wird es wieder flüssig. Man findet in den Abband-

lungen der Academie der Wissenschaften vom Jahre 1773 eine sehr merkwürdige Arbeit von Lasonne, der diese Eigenschaft zuerst beobachtet und beschrieben hat *). Eines Tages wird man vielleicht finden, dass die Aehnlichkeit in den Resultaten, welche der Zucker und die Weinsteinsäure unter diesen Umständen zeigen, keine zufällige und von der Zusammensetzung dieser beiden Körper unabhängige Thatsache sei, welche so häufig in den organischen Körpern zusammen gefunden werden.

Endlich lässt sich noch die Frage aufwerfen, ob die Eigenschaften des Kalksacharates nicht einigen Einfluss auf die Zuckerfabrication aus Runkelrüben äussern. Bekanntlich wird der Kalk bei der sogenannten Klärung angewandt. Da der Saft hierbei fast immer alkalisch gemacht wird, so ist es wahrscheinlich, dass der darin befindliche Zucker sich wenigstens zum Theil mit dem angewandten Kalke verbindet. Daher die complicirten Erscheinungen, deren Erörterung besser in eine besondere Abhandlung passt, die ich bald herausgeben werde.

Das Kalksacharat und Barytsacharat können zur Bildung vieler unlöslichen Sacharate durch das Verfahren der doppelten Zersetzung dienen. Sie verbinden sich mit diesen unlöslichen Sacharaten und bilden Doppelsalze, die einiges Interesse darbieten; denn ihre Bildung erklärt einige anomale Thatsachen auf eine befriedigende Weise, die vor einigen Jahren von Heinrich Rose beobachtet wurden.

Dieser geschickte Chemiker bemerkte, dass beim Hinzusetzen einer gewissen Menge Zuckersyrup zur Auflösung eines Eisenoxyd- oder Kupferoxydsalzes u. s. w. diese Oxyde gegen die Wirkung der sie gewöhnlich fällenden Alkalien unempfindlich wurden. Nun schienen mir aber folgende Beobachtungen den Schlüssel zu dieser für die chemische Analyse wichtigen Thatsahe zu geben.

Für sich üben der Zucker und die alkalischen Sacharate keine auflösende Wirkung auf die Metalloxyde aus. Daher lösen weder der Zucker noch das Kalksacharat das Kupferhydrat auf. Lässt man aber ein Gemenge dieser zwei Körper wirken, wenn

*) *Mémoire sur les phénomènes nouveaux et singuliers produits par plusieurs mixtes salins. Mém. de l'Académie royale des sciences, an 1773. p. 191.*

man z. B. Zucker zu einer Auflösung des Sacharates hinzusetzt, welche man dann mit demselben Kupferhydrate zusammenbringt, so sieht man diesen letztern Körper sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit auflösen, die erhaltene Flüssigkeit zeigt eine herrliche violette Farbe, sie ist alkalisch und folglich gegen die Wirkung der Alkalien unempfindlich. Trocknet man eine kleine Menge schnell im luftleeren Raume, so bleibt ein nicht krystallinisches blaues Salz zurück. Die nämliche Flüssigkeit, sich selbst überlassen, sowohl an der Luft als bei Ausschluss derselben, verändert sich freiwillig und setzt einen gelben Körper ab, welcher Kupferoxydhydrat ist, das aus einer Reaction entspringt, die ich noch nicht habe ergründen können.

Wahrscheinlich muss man der Bildung dieser Doppelsalze die von Heinrich Rose beobachteten Erscheinungen beimessen, die in Folge der Dazwischenkunft des Zuckers und andrer organischen Substanzen erfolgen, welche sich wahrscheinlich wie dieser verhalten, wenn sie unter dieselben Umstände versetzt werden.

Endlich habe ich noch eine andere Verbindung analysirt, die mir ein ganz neues Licht auf die Bestimmung des Aequivalentes des gewöhnlichen Zuckers zu werfen scheint. Schon seit mehrern Jahren ist eine Verbindung des Kochsalzes und des Harnzuckers bekannt. Ich suchte eine analoge Verbindung mit dem gewöhnlichen Zucker zu bilden, und ich erreichte diesen Zweck, wenn ich 1 Theil Chlornatrium und 4 Theile Zucker mit einander auflöste und dann das zur Syrupsdicke gebrachte Gemenge in trockner Luft einer freiwilligen Abdampfung aussetzte. Die Gestalt und der Geschmack der Krystalle, die sich zuerst absetzen, gestatten es, sie sogleich für Candiszucker zu erkennen. Die mehrere Male decantirte Auflösung gab endlich die Zusammensetzung, die gebildet werden sollte, und welche endlich krystallisirt, denn sie besitzt eine so bedeutende Löslichkeit, dass sie an der Luft zerfliesst. Dieser Umstand macht ihre Bereitung ziemlich schwierig.

Diese Verbindung des Zuckers und Kochsalzes zeigt zugleich einen süssen und salzigen Geschmack. Sie erscheint in der Gestalt von Krystallen mit scharfen Kanten, die ich aber nicht in grossem Volumen erhalten konnte, ob ich gleich in dieser Absicht ihre Bereitung bei einem Zuckerbäcker versuchte,

indem ich mit einem Gemenge von fünf Kilogrammen so arbeitete, wie zur Bereitung des Candiszuckers.

Ihre Elementaranalyse gab:

	1)	2)
Kohlenstoff	37,3	37,3
Wasserstoff	5,8	5,6
Chlornatrium	14,5	14,8.

Diese Resultate stimmen mit folgender Formel überein:

C_{48}	1836,4	37,2
H_{42}	262,0	5,3
O_{21}	2100,0	42,7
Cl_2	442,6	14,8
Na	290,8	
	4931,8	100,0.

Man muss durchaus annehmen, dass der Zucker bei dieser Verbindung mit Rücksicht auf das Kochsalz die Rolle einer Säure spiele. Es ist ein Salz, welches die Natur des doppelt-chromsauren Chlorkaliums besitzt, das ich beschrieben habe. Man kann dann seine Zusammensetzung auf verschiedene Weise betrachten:

Man kann es sich als ein Doppelsalz denken, welches aus der Verbindung eines Atomes Candiszucker mit einem Atome Zucker besteht, aus dem ein Theil des Wassers ausgetrieben und durch eine äquivalente Menge Chlornatrium ersetzt wurde. Alsdann ist seine rationelle Formel:

$$(C_{24}\ H_{18}\ O_9,\ 2H_2\ O + C_{24}\ H_{18}\ O_9,\ Cl_2\ Na,\ H_2\ O).$$

Diese Thatsache findet ihres Gleichen in den schönen Untersuchungen Graham's über die basische Rolle des Wassers in den Salzverbindungen.

Oder diese Zusammensetzung kann betrachtet werden, als enthalte sie ein Aeq. Zucker in Verbindung mit einem Aeq. Salz. Das Barytsacharat wird alsdann ein doppelt-basisches Salz und das Bleisacharat ein Salz mit 4 Aeq. Base, wenn man diesen Ausdrücken den Sinn und die Bedeutung unterlegt, die man ihnen seit zwanzig Jahren gegeben hat.

Nun will ich aber, wenigstens zum Theil, diese letztere Ansicht annehmen. Ich glaube, dass es angemessen sei, ein Aeq. Zucker durch die Menge darzustellen, die in der Verbindung mit dem Kochsalze vereinigt ist. Ich glaube aber auch,

1) 0,422 Substanz, 0,570 Kohlensäure, 0223 Wasser.

2) 0,400 Substanz, 0,540 Kohlensäure, 0,205 Wasser.

dass man das Wasser in dieser Verbindung so wie in allen andern Verbindungen des Zuckers mit den Basen als einen wesentlichen und die Natur der Zusammensetzung wesentlich bestimmenden Körper betrachten muss. Ich glaube, man muss annehmen, dass bei Körpern von der Natur des Zuckers das Wasser die Rolle eines starken Oxydes spiele und die Stelle desselben einnehme, und zwar eines so starken, dass es nur schwierig durch andere Basen ersetzt werden kann. Um aber alsdann den gewöhnlichen Regeln getreu zu bleiben, entsteht die Frage, ob wir die Menge als ein Aeq. Zucker darstellend betrachten sollen, welche mit einem einzigen Aeq. Base verbunden ist, wenn diese Base Wasser oder ein Metalloxyd ist. Diess ist offenbar unmöglich, denn alsdann wäre der Candiszucker $C_{12} H_9 O_{4½}, H_2 O$, das Barytsacharat würde ½ Atom Baryt, die Verbindung mit dem Kochsalze ¼ Atom Chlornatrium ausser den Bruchtheilen von Wasser enthalten. Um bei einem Körper von der Natur des Zuckers eine zum wenigsten bequeme Einfachheit beizubehalten, scheint mir angemessen, vorläufig als Aequivalent dieses Körpers die grösste Menge organischer Substanz, die sich mit einem Atom metallischer Basis verbindet, anzunehmen. Beim gewöhnlichen Zucker findet sich diese Menge in seiner Verbindung mit dem Kochsalze.

Folgende Formeln drücken die Verbindungen aus, welche mich nach einander beschäftigen werden:

$C_{48} H_{44} O_{22}$	gewöhnlicher Zucker
$C_{48} H_{42} O_{21}, Cl_2 Na$	Chlornatriumsacharat
$C_{48} H_{44} O_{22}, 2BaO$	Barytsacharat
$C_{48} H_{36} O_{18}, 4PbO$	Bleisacharat.

Nimmt man auf vorstehende Betrachtungen über die wesentliche Rolle des Wassers in den Zusammensetzungen von dieser Natur Rücksicht, so wird man bemerken, dass drei dieser Verbindungen eine gleiche Anzahl basischer Aequivalente enthalten:

$$C_{48} H_{36} O_{18} + (4H_2 O)$$
$$C_{48} H_{36} O_{18} + (3H_2 O, Cl_2 Na)$$
$$C_{48} H_{36} O_{18} + (4Pb O).$$

Das Barytsacharat $[C_{48} H_{36} O_{13} (2Ba O + 4H_2 O)]$ entfernt sich von dieser Reihe, weil der Baryt darin nicht das Wasser ersetzt. Es hätte vielleicht einfacher geschienen, wenn es sich anders damit verhielte. Indessen wenn man an die so kräftige Verwandtschaft des Barytes zum Wasser denkt, so scheint

es, dass bei Anwesenheit einer so schwachen Säure, wie der Zucker ist, der Baryt im Zustande des Hydrates bleiben und eine Zusammensetzung bilden müsse, in der 2 Aeq. Barythydrat [2(Ba O, H_2 O)] 2 Aeq. Wasser ersetzen, die der organischen Substanz angehören. Nimmt man diese Hypothese an, so kann das Barytsacharat alsdann in die vorige Reihe eintreten.

Das hohe Atomgewicht, welches die meisten gehörig untersuchten natürlichen organischen Producte zeigen, macht es übrigens sehr wahrscheinlich, dass die von mir aufgestellte Bestimmung des Atomgewichtes des Zuckers die richtige sei. Man bemerkt wirklich, dass die fetten Substanzen, die flüchtigen Oele, die Harze, die Pflanzenalkalien u. s. w. diesen Charakter auf eine ausgezeichnete Weise zeigen. Man sieht im Gegentheil das Atomgewicht je nach dem Maasse abnehmen, als diese Substanzen sich in andere Producte umwandeln, welche übrigens chemische Verwandtschaften zeigen, die um so mehr entwickelt sind, je mehr sie sich von den ursprünglichen Körpern entfernen.

Endlich scheinen mir die Modificationen, die ich mit der Formel vorzunehmen vorschlage, welche den gewöhnlichen Zukker darstellen soll, auch durch die Thatsachen gestützt zu werden, mit denen wir uns jetzt speciell beschäftigen wollen.

Andere Zuckerarten als der gewöhnliche Zucker. Bekanntlich verwandelt sich die Stärke, wenn sie verschiedenen Einflüssen unterworfen wird, in einen gährungsfähigen Zucker, der sehr verschieden von dem ist, von welchem ich so eben gesprochen habe. Die Diastase, die verdünnte Schwefelsäure und viele andre Säuren bewirken vermittelst der Wärme diese merkwürdige Umwandlung.

Der in den diabetischen Urinen vorhandene Zucker stimmt in allen seinen Charakteren mit dem Stärkezucker überein. Lange Zeit hindurch, ich könnte sogar sagen, bis auf den heutigen Tag, betrachteten die Chemiker ihn auch als gleichartig mit dem Stärkezucker, dem Traubenzucker, dem Zucker aus verschiedenen süssen und sauren Pflanzenstoffen, dem Honigzucker, dem Zucker, welcher aus der modificirenden Wirkung entsteht, wel-

che die Säuren auf den gewöhnlichen Zucker ausüben. Kurz, alle andern gährungsfähigen Zuckerarten, ausser der letztern, wurden von ihnen als identische Producte betrachtet, mit einander verwechselt und ohne Unterschied mit dem gemeinsamen Namen des Stärke- oder Traubenzuckers benannt.

Es lässt sich bei diesen verschiedenen Körpern das Dasein einer grossen Anzahl von gemeinschaftlichen Charakteren nicht abläugnen, welche gleich anfangs den Beobachtern auffallen mussten und welche die angenommene Classification rechtfertigen. Es muss aber auch zugegeben werden, dass diese Gruppirung, so verführerisch sie auch durch ihre Einfachheit ist, in einiger Rücksicht den neuen Anforderungen der Wissenschaft nicht Genüge leistet. Man weiss in der That, dass Biot bei der Untersuchung der Wirkung, die ein polarisirter Lichtstrahl, welcher durch ihre Auflösungen geht, auf mehrere organische Substanzen ausübt, gezeigt hat, dass die Ablenkung der Polarisationsebene, welche durch die verschiedenen Zuckerarten, von denen ich so eben gesprochen habe, bewirkt wird, nicht anzunehmen gestattet, dass die Molecülärzusammensetzung, die sie zeigen, für alle gleich sei. Wirklich sah er, dass der aus Stärke entweder durch die Diastase oder durch Schwefelsäure erhaltene Zucker immer eine Ablenkung nach rechts, wie der gewöhnliche Zucker, zeigt, aber mit einer geringern Intensität, die von Biot mit seiner gewöhnlichen Genauigkeit gemessen wurde. Der Traubenzucker im flüssigen Zustande, der gewöhnliche durch die Säuren oder durch eine unvollständige Gährung modificirte Zukker zeigen eine umgekehrte Rotation, d. h. sie lenken die Polarisationsebene nach der linken Seite ab. Der Harnzucker wirkt wie der Stärkezucker. Biot bemerkte ausserdem, dass, wenn der Traubenzucker durch Krystallisation fest wird, die Richtung der Rotation sich ändre, denn seine Auflösung nimmt alsdann die Rotation nach rechts an, wie es bei dem Stärkezucker der Fall ist, mit welchem er alsdann wahrscheinlich identisch wird.

Die von Biot entdeckten Thatsachen verdienen im höchsten Grade die Aufmerksamkeit der Chemiker. Da es nicht erlaubt ist, den geringsten Zweifel an der Genauigkeit und der Erklärung der von diesem Physiker erhaltenen Resultate zu hegen, da überdiess der optische Charakter, dessen er sich bedient, ein Molecülärcharakter ist, welcher folglich mit den che-

mischen Eigenschaften der Körper in inniger Verbindung stehen muss, so sind von jetzt an die Phänomene zu beachten, welche die Circularpolarisation zeigt, ehe man über die Identität der bis jetzt vermengten Zuckerarten ein Urtheil fällt. Andrerseits aber müssen wir, da diese Phänomene für uns als Unterscheidungscharaktere dienen sollen, ehe noch andere vorhanden sind, was sich gewiss nicht ableugnen lässt, selbst wenn man auch die Unzulänglichkeit unserer jetzigen Mittel zur Untersuchung nicht anerkennen wollte, den Unterschieden, welche durch sie festgestellt werden, nicht eine ausschliessliche Wichtigkeit beilegen. Biot hat ein neues Reagens von sehr grosser Empfindlichkeit in unsre Hände gelegt, er könnte aber den Chemikern gewiss gegründete Vorwürfe machen, wenn sie, statt die Folgerungen, welche dieses neue Reagens ihnen zu machen gestattet, mit der besonnenen Vorsicht aufzunehmen, welche der Annahme aller wissenschaftlichen Wahrheiten vorausgehen muss, einen übermässigen und durch andre Charaktere nicht gerechtfertigten Werth auf die Schlüsse legen wollten, die sich daraus hinsichtlich der Molecülärzusammensetzung der organischen Substanzen ziehen lassen.

Von der Richtigkeit dieser Meinung überzeugt und da ich keine chemische Thatsache kenne, die mir einen Unterschied zwischen dem Stärkezucker, dem Traubenzucker, flüssigem oder festem u. s. w., zu machen gestattet, werde ich es mir vorbehalten, diese Frage später zu behandeln, indem ich von jetzt an den Namen Stärkezucker blos dem aus Stärke erhaltenen Zucker gebe und dieselbe Vorsicht hinsichtlich der andern Zuckerarten verschiedenen Ursprungs anwende. Der Zweck, den ich mir bei diesem Theile meiner Arbeit vorgesetzt habe, ist, die Natur dieser Körper wo möglich durch eine gründliche Untersuchung der Eigenschaften, die sie gemeinschaftlich haben, aufzuklären. Nur erst, wenn diese Eigenschaften gehörig bekannt sind, kann man vielleicht in ihren chemischen Charakteren die Unterschiede, die sie unter dem Einflusse des polarisirten Lichtes zeigen, wieder auffinden.

Stärkezucker u. diabetischer Zucker. Man findet jetzt im Handel festen weissen Stärkezucker, der einen Zustand von Rein-

heit zeigt, welcher für die meisten Untersuchungen des Laboratoriums hinreichend ist. Dieser zu Ruelle mittelst gekeimter Gerste durch ein von Chaussenot herrührendes Verfahren bereitete Zucker hat meine Untersuchungen wegen seiner reichlichen Menge und seines niedrigen Preises ausserordentlich erleichtert. Ich wendete ihn jedesmal an, wenn ich nicht Versuche vornahm, die eine grosse Genauigkeit erforderten.

Während des Jahres 1835 kamen zwei merkwürdige Fälle des *diabetes mellitus* nach einander im *l'hôpital de la Charité* vor. Rayer, Arzt an dieser Anstalt, hatte die Güte, mir den Urin dieser Kranken zu überlassen, aus dem ich eine grosse Menge vollkommen reinen Zucker erhielt. Nachdem ich mich von der Identität des Stärkezuckers mit dem diabetischen Zukker überzeugt hatte, bediente ich mich des letztern zu den analytischen Untersuchungen über die gemeinschaftliche Zusammensetzung derselben.

Da die so eigenthümliche Krankheit, in der dieser Zukker sich findet, ziemlich selten vorkommt, so sei mir verstattet, ein Wort über ihren wesentlichen Charakter, über die Natur des Urines zu sagen.

Die Urine dieser beiden Kranken waren klar, doch farblos und auf das Lackmuspapier ohne Wirkung. Die meisten salzigen Substanzen, die sich in dem Urine der Gesunden vorfinden, waren verschwunden. Einer derselben enthielt so zu sagen nur Zucker, der andere enthielt ausserdem eine grosse Menge Kochsalz. Als sie langsam an freiem Feuer zur Syrupsconsistenz abgedampft wurden, gerannen sie nach mehrern Tagen zu einer krystallinischen Masse von sehr hellgelber Farbe. Es war daher nicht nöthig, um den Zucker zu erhalten, das von Thénard und Dupuytren angegebene Ausziehungsverfahren anzuwenden, welches darin besteht, dass man einen Theil der fremdartigen Substanzen durch Fällen mit basischem essigsauren Bleioxyd absondert.

Einer dieser Urine enthielt auf 100 Theile 10 Theile Zukker. In Folge der dieser Krankheit eigenthümlichen reichlichen Absonderung von Flüssigkeit konnte ich oft durch Behandlung des Urines von demselben Tage mehr als zwei Kilogramme Zucker daraus erhalten.

Um den durch die blosse Abdampfung des Urines gleich anfangs

erhaltenen Zucker zu reinigen, behandelt man ihn mit Alkohol. Wenn man ihn in Alkohol von gewöhnlicher Temperatur rührt, und ihn, nachdem er in einen Trichter oder in einen verticalen Vorstoss gebracht worden ist, einer Art von Terriren unterwirft, so entzieht man ihm nach und nach den Farbstoff und die fremdartigen Producte, die er in geringer Menge enthält. Der zurückbleibende weisse Zucker wird alsdann vermittelst der Wärme in Alkohol aufgelöst und nach Verlauf einiger Tage in Gestalt warzenförmiger Krytalle von vollkommener Weisse gefällt. Ein Zusatz von einer geringen Menge Schwefeläther zu dieser alkoholischen Auflösung erleichtert das Fällen des reinen Zuckers sehr.

Der so bereitete diabetische Zucker lässt bei der Einäscherung keinen Rückstand. Beim Vermischen mit Kochsalz bildet er sehr leicht eine Verbindung, welche Krystalle von einer ausserordentlichen Nettigkeit und bedeutendem Umfange giebt. Niemals erhielt oder sah ich Stärkezucker oder Traubenzucker, welcher bis zu einem so ausgezeichneten Grade die Charaktere eines reinen Productes zeigte.

Seit langer Zeit betrachten die Chemiker diesen Zucker als identisch mit dem Stärkezucker. Alle Eigenschaften, die er besitzt, stimmen wirklich so sehr mit dieser Ansicht überein, dass sie allgemein angenommen wurde, ohne dass man auf die von Prout, einem sehr geschickten Beobachter, erhaltenen Resultate Rücksicht nahm, welcher allein den diabetischen Zucker analysirte, und der nicht zu hinreichend genauen Resultaten gelangte, um diese Frage zu entscheiden. Wirklich fand Prout, dass dieser Zucker auf 100 Theile 36 bis 40 Theile Kohlenstoff und folglich 54 bis 60 Theile Wasserstoff und Sauerstoff enthalte, welche in demselben Verhältnisse wie im Wasser verbunden waren *). Obgleich Prout sagt: „Er glaube, dass der diabetische Zucker im Allgemeinen zu der Varietät des Honigzuckers gehöre,“ so muss doch diese Analyse wiederholt werden.

Folgende Resultate wurden bei Anwendung sehr weissen Zuckers, der mittelst verschiedener Behandlungen bereitet wurde,

*) *Dr. Prout on the ultimate composition of simple alimentary substances, etc. (Philosophical transactions of the royal society of London, for year 1827.)*

erhalten. Ich hatte die Vorsicht, ihn in Wasser krystallisiren zu lassen, um den Alkohol vollständiger daraus zu vertreiben, den er nach seinem Fällen aus dieser letztern Flüssigkeit hätte zurückhalten können. Ich habe ihm nachher das hygrometrische Wasser entzogen, indem ich ihn mehrere Tage im trocknen luftleeren Raume bei der gewöhnlichen Temperatur liess. Ich erhielt:

	1)	2)	3)
Kohlenstoff	36,4	36,8	36,7
Wasserstoff	7,4	„	7,3
Sauerstoff	56,2	„	56,0
	100,0		100,0.

Diese Analysen stimmen, so sehr als man es nur wünschen kann, mit folgender Formel überein, durch welche die Zusammensetzung des Stärkezuckers und die des Traubenzuckers dargestellt wird:

C_{24}	917,24	36,8
H_{28}	174,70	7,0
O_{14}	1400,00	56,2
	2491,94	100,0.

Diese Formel wurde aus den Analysen von Saussure, Prout und Guérin-Varry, die sie mit dem Trauben-, Stärke- und Honigzucker vornahmen, abgeleitet.

Ich will diese Analysen hier aufführen:

	Traubenzucker.	Stärkezuker.				Honigz.
	Saussure.	Sauss.	Prout.	Guérin.	Guérin.	Prout.
Kohlenstoff	36,71	37,29	36,2	36,47	36,30	36,36
Wasserstoff	6,78	6,84	63,8 Wass.	7,03	7,20	63,64 Wass.
Sauerstoff	56,51	55,87		56,50	56,50	

Es ist also nunmehr ausgemacht, dass der diabetische Zukker dieselbe Elementarzusammensetzung zeigt, wie diese verschiedenen Zuckerarten.

Uebrigens habe ich gefunden, dass er, im luftleeren Raume bei einer Temperatur von 140° getrocknet, 9,1 Procent Wasser verliert *).

	1)	2)	3)
Substanz	0,400	0,402	0,432
Kohlensäure	0,525	0,535	0,574
Wasser	0,270	ging verl.	0,285.

*) 1,112 diabetischer Zucker gaben 1,015, nachdem er zweimal bei 140° im luftleeren Raume erhitzt worden war.

Der Traubenzucker, unter den nämlichen Umständen getrocknet, gab mir 9,0 *).

Guérin hat dargethan, dass der Stärkezucker einen Verlust von 9,44 erlitt.

Nimmt man nun aber an, dass C_{24} H_{28} O_{14} 2 Atome Wasser unter dem Einflusse der Wärme verliert, d. h. sich in C_{24} H_{22} O_{11} umwandelt, so findet man durch Berechnung den Verlust gleich 9,0. Diese Aehnlichkeit der Resultate bestätigt also auch die Identität in der Zusammensetzung, welche diese verschiedenen Zuckerarten zeigen.

Der diabetische Zucker, der Stärkezucker und Traubenzukker besitzen ausserdem die Eigenschaft, sich mit dem Kochsalze zu verbinden. Der mittelst dieser verschiedenen Zuckerarten erhaltene Körper hat die nämliche Elementarzusammensetzung, wie ich sie schon angegeben habe.

Man wird sich erinnern, dass Calloud, Pharmaceut zu Annecy, zuerst diese salzige Verbindung bekannt gemacht hat, die er durch blosse Abdampfung eines diabetischen Urines erhielt. In der über diesen Gegenstand im Jahre 1825 bekannt gemachten Abhandluug **) sagt er, dass die andern Zuckerarten, mit Ausnahme des Traubenzuckers, sich nicht mit dem Chlornatrium verbinden können. Ich habe bereits gezeigt, dass diese Behauptung mit Rücksicht auf den gewöhnlichen Zucker nicht gegründet sei, und die Zusammensetzung der von mir erhaltenen Substanz angegeben. Brunner hat in letzter Zeit eine identische Verbindung mit der von Calloud bekannt gemachten erzeugt und untersucht. Er bereitete sie mittelst Stärkezuckers.

Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit der man diese Zusammensetzung erhält, wenn man diabetischen Zucker anwendet, gestattete mir, sie sorgfältig zu untersuchen. Ihre Analyse war von grosser Wichtigkeit, sowohl um das Aeq. dieses Zukkers und das der ihm ähnlichen Zuckerarten zu bestimmen, als auch um das Verhältniss zu bestimmen, das er, mit dem gewöhnlichen Zucker verglichen, zeigt.

*) 2,314 Traubenzucker liessen 1,107.

**) *Journ. de Pharm. 1825. t. II. p. 562.*

Calloud nahm an, dass sie gebildet sei aus:

8,3	Chlornatrium
91,7	Zucker
100,0.	

Ich glaube, dass er diese Analyse mit einem unreinen Producte vorgenommen hat, denn Folgendes sind die Mengen Kochsalz, welche vermittelst der bei verschiedenen Bereitungen entstandenen Producte in Procenten erhalten wurden. Diese Producte waren übrigens offenbar rein.

	2)	3)	4)	5)	6)
Chlornatrium	13,0	13,2	13,0	12,8	13,1.

Es ist auch möglich, dass irgend ein Irrthum sich in die von Calloud bekannt gemachten und nicht sehr umständlich angegebenen Resultate eingeschlichen habe, denn, als Dumas die Güte hatte, mir grosse Krystalle von derselben Verbindung, die Calloud selbst bereitet hatte, zuzustellen, fand ich, dass sie auch 13,0 Kochsalz enthielten.

Die Elementaranalyse dieser Verbindung lässt sich leicht vermittelst des Kupferoxydes vornehmen. Sie gab mir:

	1)	2)
Kohlenstoff	33,3	33,4
Wasserstoff	5,9	6,0.

Endlich fand ich, dass diese Zusammensetzung 8,0(3) Chlor enthalte, welches ganz mit dem Natrium verbunden ist.

Die Formel, welche am besten mit diesen verschiedenen Bestimmungen übereinstimmt, ist folgende:

C_{48}	1836,4	33,4
H_{52}	324,4	5,9
O_{26}	2600,0	47,4
Cl_2	442,6	13,3 = 8,0 Chlor.
Na	290,8	
	5494,2	100,0.

Beim Erhitzen dieses Chlornatriumsacharates bis zu 160° im luftleeren Raume fand ich einen Verlust von 6 Procent Was-

---

	2)	3)	4)	5)	6)
Substanz	0,752	0,943	0,768	1,448	0,470
Kochsalz	0,098	0,125	0,100	0,185	0,062.

	1)	2)	3)	
Substanz	0,628	0,5970	0,931	Substanz
Kohlensäure	0,758	0,713	0,13	Chlorsilber
Wasser	0,337	0,319.		

ser. Wenn man nun von der vorhergehenden Formel 3 Atome Wasser wegnimmt, so giebt die Berechnung 6,1 für diesen Verlust.

Die Resultate, zu denen ich bei Bestimmung der Natur dieser Zusammensetzung gelangte, wurden vor der Erscheinung einer Arbeit Brunner's über den Stärkezucker vom Jahre 1835 *) erhalten. Dieser Chemiker bereitete aus diesem Zucker und dem Kochsalze eine identische Zusammensetzung mit der, von welcher ich die Analyse so eben gegeben habe. Ich überzeugte mich davon, indem ich denselben Körper aus Stärkezucker bildete. Uebrigens lässt die von Brunner gegebene Bestimmung des Kochsalzes keinen Zweifel in dieser Hinsicht übrig, denn von fünf Analysen, die sehr wenig von einander abwichen, nahm er das Mittel, wonach 13,552 Chlornatrium in 100 Theilen der Zusammensetzung enthalten sind.

Die Uebereinstimmung aber, welche die Analysen Brunner's und die meinigen hinsichtlich des Kochsalzes zeigen, hört auf in Bezug auf die verbrennlichen Elemente. Brunner erhielt für die Zusammensetzung des Zuckers nach Abzug des Kochsalzes folgende Zahlen in hundert Theilen:

Kohlenst.	39,92	40,395	40,632	40,658	41,039	40,556	40,274
Wasserst.	6,82	6,729	6,719	6,866	6,282	6,700	6,925.

Die aus meinen Analysen abgeleitete Rechnung aber giebt:

Kohlenstoff	38,5
Wasserstoff	6,8
Sauerstoff	54,7
	100,0.

Es lässt sich leicht begreifen, dass diese Abweichung in den Resultaten mich um so mehr dagegen einnehmen musste, als Brunner Folgerungen daraus auf das Atomgewicht des Stärkezuckers gezogen hat, die sich weit von denen entfernten, auf die ich meinerseits durch alle meine Versuche zusammengenommen geleitet worden war. Indem Brunner aus seinen Analysen die Formel $C_2 H_2 O$ ableitet, wirft er die Frage auf, ob der Stärkezucker nicht ein Hydrat des Kohlenstoffes sei, und nimmt die Formel $C_{50} H_{50} O_{25}$ als Atomgewicht dieses Körpers an, welches das mit einem Atome Kochsalz in Verbindung stehende Gewicht des Zuckers ausdrückt. Nimmt man diese

*) Annalen der Physik u. Chemie von Poggend. 1835. No. 2.

Folgerungen als streng und richtig an, so bleibt noch zu untersuchen übrig, auf welcher Seite der Irrthum sein könne.

Glücklicherweise scheint diese Untersuchung nicht schwer zu sein. Brunner, nicht mit dem jetzt von allen Chemikern angewendeten Verfahren der organischen Analyse zufrieden, glaubte statt desselben ein neues anwenden zu müssen, welches darin besteht, dass die zu analysirende Substanz in einem Strome Sauerstoff verbrannt wird, nachdem sie zuvor mit reinem Quarz gemengt worden war. Dieses Verfahren giebt wirklich bei vielen Substanzen befriedigende Resultate, denn die Analysen des Rohrzuckers und des Mannites, die Brunner giebt, stimmen hinreichend mit den nach dem gewöhnlichen Verfahren angestellten Analysen überein. Es ist aber eine bekannte Sache, dass, wenn man Kochsalz, Wasser und Kieselerde bei einer hohen Temperatur zusammenbringt, kieselsaures Natron und Chlorwasserstoffsäure entstehen. Diess ist ein Versuch, der seit langer Zeit bei allen öffentlichen Vorlesungen angestellt wird. Da nun aber zwei dieser Substanzen in der Verbindung vorhanden sind, mit der wir uns beschäftigen, und die dritte zu den zwei erstern bei dem von Brunner angewendeten Verfahren hinzugesetzt wird, so ist es wahrscheinlich, dass sich Chlorwasserstoffsäure gebildet habe, deren Absorption durch das Kali den Unterschied veranlasst hat, welcher zwischen unsern Resultaten besteht, ein Unterschied, der wahrscheinlich nicht stattfinden würde, wenn Brunner, wie ich, seine Producte mit Kupferoxyd verbrannt hätte *).

*) Der Unterschied zwischen den von Brunner und den von Hr. Peligot erhaltenen Resultaten beschränkt sich auf 2 At. Wasser, welche Hr. Brunner weniger gefunden hat. B. trocknete die Kochsalzverbindung bei 100°, wobei sie nach meinen Erfahrungen 2 At. Wasser verliert, was Hr. B. allerdings übersehen zu haben scheint, wenn nicht vielleicht wirklich eine wasserfreie Verbindung von Traubenzucker und Kochsalz besteht, woran ich zur Zeit noch zweifle. Vgl. d. J. Bd. 13. 111. Hr. Peligot wendete die Kochsalzverbindung mit ihrem Wassergehalte an. Von einer unerklärlichen Differenz kann also nicht die Rede sein. Was die Kritik des von Hrn. B. angewandten Verfahrens betrifft, so ist dieselbe offenbar sehr ungerecht, wie das mittelst derselben von Hrn. B. erhaltene genaue Resultat beweist. Es ist übrigens bekannt, dass die Zersetzung des Kochsalzes in Berührung mit Kieselerde und Wasser, von welcher

Wir wollen jetzt aber noch durch andere Betrachtungen das Aeq. des diabetischen Zuckers und das des Stärkezuckers feststellen, und wahrscheinlich auch zugleich das des Honig- und Traubenzuckers.

Bekanntlich verbindet sich das Bleioxyd mit diesen Zuckerarten nicht so leicht wie mit dem gewöhnlichen Zucker. „Beim Zusammenbringen ihrer Auflösungen mit Bleioxyd," sagt Berzelius, „löst sich ein Theil des Zuckers augenblicklich auf, aber die basische Verbindung ist schwer zu erhalten. Es ist unmöglich, sie bis zum Siedepuncte des Wassers zu erwärmen, ohne dass sie braun wird und einen Geruch nach gebranntem Zucker verbreitet *)". Ich werde weiter unten die Erklärung dieser Erscheinung geben.

Ohne Zweifel ist wegen der Veränderung dieses Zuckers in diesem Falle keine Untersuchung, welche die Bestimmung seines Atomgewichtes zum Zwecke hat, angestellt oder bekannt gemacht worden. Auch nehmen alle Chemiker an, dass die Formel, welche seine Zusammensetzung darstellt und die ich weiter oben angeführt habe, nichts in Bezug auf diese Bestimmung vermuthen lasse.

Die Analyse der Verbindung mit dem Kochsalze bietet ein Mittel dar, zur Beantwortung dieser Frage zu gelangen, auf welche folgende Thatsachen einiges Licht zu werfen scheinen.

Der Stärkezucker und die ihm ähnlichen Körper verbinden sich mit dem Bleioxyde, wenn man dabei keine Wärme anwendet. Man erhält eine Verbindung dieser Körper, wenn man in eine wässrige Zuckerauflösung eine Auflösung von ammoniakalischem essigsauren Blei giesst. Der Niederschlag, welcher sich bilden will, löst sich zuerst eine gewisse Zeit lang wieder auf und wird nachher constant. Jedoch muss in der Flüssigkeit ein Ueberschuss von Zucker sein.

Hr. P. spricht, eine weit höhere Temperatur erfordert, als bei der Analyse angewandt werden kann. Ich habe mich seit langer Zeit ebenfalls mit Untersuchungen über den Krümelzucker beschäftigt und dabei Resultate erhalten, die zum Theil sehr von denen des Hrn. P. abweichen. Die Mittheilung derselben wird in einem der nächsten Hefte d. J. erfolgen. E.

*) Berzelius Chemie, t. V. S. 251.

Das entstandene unlösliche Bleisacharat wird gewaschen und bei der gewöhnlichen Temperatur getrocknet, indem man die gewöhnlichen Vorsichtsmaasregeln anwendet, damit es nicht aus der Luft Kohlensäure an sich zieht. Wenn es kein Wasser mehr im trocknen luftleeren Raume in der Kälte verliert, alsdann kann es bis 150° im luftleeren Raume erwärmt werden, ohne sich zu verändern. Es verliert blos seine weisse Farbe, die es beim Niederfallen hatte, und wird gelblich.

Dieses Salz enthält:

	1)	2)
Bleioxyd	66,0	66,4
Kohlenstoff	14,1	
Wasserstoff	2,1.	

Diese Resultate stimmen mit folgender Formel überein:

C_{48}	1836,4	14,6
H_{42}	262,0	2,0
O_{21}	2100,0	16,9
6PbO	8367,0	66,5
	12565,4	100,0.

Diese Verbindung mit dem Bleioxyde ist übrigens nicht die einzige salzige Verbindung, die man mit der uns beschäftigenden Varietät des Zuckers erhalten kann. Der Baryt und Kalk können sich damit verbinden, aber unter sehr eigenthümlichen Umständen; weswegen ich erst weiter unten das bei ihrer Bereitung zu befolgende Verfahren angeben werde. Die Zusammensetzung dieser Körper stimmt mit folgenden Formeln überein:

$C_{48}\ H_{42}\ O_{21}$ 3Ba O, $7H_2$ O Barytsacharat;

$C_{48}\ H_{42}\ O_{21}$ 3Ca O, $7H_2$ O Kalksacharat.

Diese Salze würden also, wie man bei einer aufmerksamern Untersuchung sehen wird, alles Wasser enthalten, welches der Stärkezucker im krystallisirten Zustande enthält; aber die mit ihrer Bereitung verbundenen Schwierigkeiten können einige Zweifel an der genauen Menge des darin enthaltnen Wassers übrig lassen. Da diese Ungewissheit nicht hinsichtlich der Verhältnisse vorhanden ist, welche die mineralische Basis und der Zucker zeigen, so kann man annehmen, dass das nämliche

1) 0,340 Substanz, 0,305 schwefelsaures Bleioxyd

1) 1,423 Substanz, 0,729 Kohlensäure, 0,274 Wasser

2) 0,842 Substanz. 0,760 schwefelsaures Bleioxyd.

Gewicht dieses letztern Körpers sich bald mit drei Aeq. Base, bald mit sechs verbinde, wie diess aus den vorhergehenden Analysen sich ergiebt. Die Bereitungsart der mit dem Bleioxyde gebildeten Zusammensetzung ist vielleicht die Ursache dieses Unterschiedes, indem diese Zusammensetzung sich unter den für die Verbindung einer grossen Menge Bleioxyd günstigsten Umständen erzeugt.

Wenn wir nun die verschiedenen Elemente vereinigen, welche uns zur Aufsuchung des Aequivalentes für den Stärkezukker gedient haben, wenn wir uns ferner erinnern, dass die Elementarzusammensetzung dieses Körpers im krystallisirten Zustande durch die Formel $C_{24}\ H_{28}\ O_{14}$ dargestellt wurde, und durch $C_{24}\ H_{24}\ O_{12}$, wenn er 9 Procent Wasser blos durch den Einfluss der Wärme verloren hat, so werden wir auf folgende Formeln geleitet, die diesen Zucker in seinen verschiedenen Zuständen darstellen:

$C_{48}\ H_{42}\ O_{21}$, $7H_2\ O$ krystallisirter Stärkezucker;
$C_{48}\ H_{42}\ O_{21}$, $3H_2\ O$ bei 160° getrockneter Zucker;
$C_{48}\ H_{42}\ O_{21}$, $Cl_2\ Na$, $5H_2\ O$ Zusammensetzung aus Stärkezucker und Kochsalz;
$C_{48}\ H_{42}\ O_{21}$, $Cl_2\ Na$, $2H_2\ O$ dasselbe bei 130° (160°?) getr.;
$C_{48}\ H_{42}\ O_{21}$, $6Pb\ O$ Bleisacharat;
$C_{48}\ H_{42}\ O_{21}$, $3Ba\ O$, $7H_2\ O$ Barytsacharat;
$C_{48}\ H_{42}\ O_{21}$, $3Ca\ O$, $7H_2\ O$ Kalksacharat.

Wenn man diese Tabelle mit der vergleicht, welche den gewöhnlichen Zucker und seine Verbindungen darstellt, so ist es leicht, die Unterschiede, welche zwischen den beiden Varietäten des Zuckers bestehen, mit denen wir uns beschäftigt haben, in Bezug auf ihre Elementarzusammensetzung zu bestimmen.

Wirklich sieht man, so wie diess auch schon seit langer Zeit angenommen worden ist, dass der gewöhnliche Zucker ($C_{48}\ H_{44}\ O_{22}$) als von dem Stärkezucker ($C_{48}\ H_{56}\ O_{28}$) blos dadurch abweichend betrachtet werden kann, dass ersterer weniger Wasser enthält, wenn man beide Körper im krystallisirten Zustande nimmt.

Dieser letztere Zucker kann allein unter dem Einflusse der Wärme eine gewisse Menge Wasser fahren lassen; er wird alsdann zu $C_{48}\ H_{48}\ O_{24}$. Alle beide verbinden sich mit dem Bleioxyde, und man kann annehmen, dass sie in diesem Falle alles

Wasser verlieren, das sie fahren lassen können, ohne dass in ihrer Zusammensetzung eine Veränderung vorgeht. Uebrigens sieht man, dass der eine sich mit vier At. Bleioxyd verbindet, während der andre sich mit sechs verbindet, da $C_{48}\ H_{36}\ O_{18}$, $4Pb\ O$ das aus dem gewöhnlichen Zucker gebildete Bleisacharat und $C_{48}\ H_{21}\ O_{21}$, $6Pb\ O$ die entsprechende Zusammensetzung darstellt, welche der Stärkezucker bildet, dergestalt dass, wenn man, statt die organische Substanz als Einheit zu nehmen, die mineralische Basis als solche nähme, man veranlasst würde, für diesen letztern Zucker ein schwächeres Atomgewicht als für den erstern anzunehmen, was den Umständen gemäss wäre, unter denen diese Körper sich finden oder sich erzeugen.

Man sieht auch, dass das nämliche Verhältniss von 4 zu 6 oder von 2 zu 3 sich bei den Barytsalzen, die von den beiden Zukerarten gebildet werden, erhält; das Barytsacharat des gewöhnlichen Zuckers ist $C_{48}\ H_{44}\ O_{22}$, $2Ba\ O$, das des Stärkezuckers ist $C_{48}\ H_{56}\ O_{28}$, $3Ba\ O$. Nimmt man endlich an, dass das Wasser die Rolle der Base spielt, so findet man auch dasselbe Verhältniss, wenn jeder dieser Körper sich mit dem Chlornatrium verbindet, obgleich jede dieser Verbindungen nur ein einziges Atom mineralischer Basis enthält:

$C_{48}\ H_{36}\ O_{18}$, $Cl_2\ Na$, $3H_2\ O$ Zusammensetzung aus gewöhnlichem Zucker und Kochsalz.

$C_{48}\ H_{42}\ O_{21}$, $Cl_2\ Na$, $5H_2\ O$ correspondirende Zusammensezzung des Stärkezuckers.

Man kann übrigens annehmen, dass diese Salze den von ihren Säuren erzeugten Bleisalzen entsprechen.

Diese verschiedenen Verhältnisse scheinen mir äusserst einfach zu sein und heben die anscheinende Verwicklung auf, welche die Natur der Formeln beim ersten Blicke zu zeigen scheint, die ich statt der vorigen vorschlage. Lässt man alle andere Nebenrücksichten ausser Acht, so glaube ich übrigens nicht, dass es möglich sei, für den Augenblik eine genauere Erklärung der in meiner Arbeit aufgeführten analytischen Resultate geben zu können, selbst dann nicht, wenn man das natürliche Verhalten, welches zwischen dem gewöhnlichen Zukker und dem Stärkezucker besteht, nicht festhalten wollte.

Wird diese Beziehung festgehalten, so werden übrigens die unterscheidenden Charaktere derselben nur noch wichtiger. Ich

glaube daher, jetzt die ganze Aufmerksamkeit der Chemiker auf die bei dem Stärkezucker vorkommenden Erscheinungen lenken zu müssen, da mir die Zusammensetzung der beiden Varietäten des Zuckers gehörig festgestellt zu sein scheint.

Ich habe bei der Beschreibung der Eigenschaften des gewöhnlichen Zuckers gezeigt, wie leicht es sei, ihn mit alkalischen Basen zu verbinden. Ich habe dargethan, dass der Zukker in den von ihm erzeugten Salzen durch diese Vereinigung keine seiner gewöhnlichen Eigenschaften verliert.

Der Stärkezucker und alle bekannten gährungsfähigen Zukkerarten, ausser dem gewöhnlichen Zucker, verhalten sich bei ihrem Zusammenbringen mit den Alkalien auf eine ganz verschiedene Weise. Es zeigen sich in diesem Falle äusserst interessante Erscheinungen, welche zwischen den verschiedenen Zukkerstoffen eine ganz bestimmte Grenzlinie ziehen.

Es ist schon lange bekannt, dass die Auflösungen des Stärkezuckers und der ihm ähnlichen Körper unter dem Einflusse der Alkalien sich stark bräunen, vornehmlich wenn die Temperatur des Gemenges erhöht wurde. Selbst das Bleioxyd verhält sich in dieser Hinsicht wie ein Alkali. Es entsteht daher die Frage, welches die Natur der Veränderung sei, welche der Stärkezucker in diesem Falle erleidet. Ich habe mich bemüht, diese Frage zu beantworten.

Wie der gewöhnliche Zucker, löst auch der Stärkezucker bei Anwesenheit von Wasser eine grosse Menge Kalk, Baryt, Strontian auf. Wie rein auch der angewandte Zucker ist, so nimmt die bei der gewöhnlichen Temperatur bereitete Auflösung immer eine gelbe Farbe an, die mit der Zeit dunkler wird, selbst wenn man sie gegen jeden Luftzutritt schützt. Im luftleeren Raume sogleich nach ihrer Bereitung abgedampft, lässt sie eine brüchige durchscheinende Masse zurück, welche 18 bis 20 Procent Kalk enthält, wenn man sich dieses Alkali's bedient. Ehe ich wusste, dass dieses Product keine constante Zusammensetzung darbietet, habe ich es vielmal analysirt, nachdem ich es entweder auf die eben angegebene Weise, oder durch Fällen mittelst Alkohols aus seiner wässrigen Auflösung bereitet hatte. Der grössere Theil des darin enthaltenen Zuckers hatte keine Veränderung erlitten.

Wenn aber die alkalische Auflösung, statt auf diese Weise

im luftleeren Raume sogleich nach ihrer Bereitung abgedampft zu werden, einige Zeit sich selbst überlassen wird, so werden ihre ätzenden Eigenschaften nach und nach schwächer. Nach Verlauf eines Monates z. B. lässt sich das Alkali, das sich anfangs verhielt als wenn es frei wäre, und das folglich mittelst Kohlensäure abgeschieden werden konnte, nicht mehr durch einen Strom dieses Gases fällen. Bedient man sich zur Entfernung des Kalkes der Oxalsäure, *aber nicht im Ueberschusse*, so erhält man eine Flüssigkeit, die auf Lackmuspapier stark sauer reagirt und unter dem Einflusse der Bierhefe kein Zeichen von Gährung giebt.

Der angewandte Zucker ist daher zerstört worden und seine Elemente erzeugten eine kräftige Säure, welche das Alkali völlig sättigte, dessen Anwesenheit ihre Bildung bestimmte, und mit welchem es ein im Wasser lösliches Salz bildet.

Da es schwierig ist, den Zeitpunct zu bestimmen, in dem die Umwandlung des Zuckers in diese neue Säure vollendet ist, und da das sich bildende Kalksalz der Krystallisation nicht fähig zu sein scheint, so ist es angemessen, sich des basischen essigsauren Bleioxydes zur Abscheidung dieser Producte zu bedienen. Der Zucker wird vermitteltst dieses Reagens nicht gefällt, während die Säure, die er erzeugte, durch eine Basis neutralisirt, einen weissen voluminösen Niederschlag giebt, der sich leicht abscheiden lässt. Es ist eine basische aus dieser Säure und Bleioxyd gebildete Zusammensetzung. Wird dieses Salz mit Schwefelwasserstoffsäure behandelt, so erhält man die reine Säure im freien Zustande.

Da ich diese Säure noch nicht gehörig untersucht habe, so will ich blos erwähnen, dass sie im Wasser ausserordentlich löslich ist. Im luftleeren Raume getrocknet, giebt sie eine nicht krystallisirbare Masse, die wie Gerbstoff aussieht. Im trocknen Zustande zieht sie die Feuchtigkeit der Luft sehr an. Wird sie einer Temperatur über 100° unterworfen, so zersetzt sie sich. Sie lässt viel Wasser frei, indem sie es stark bräunt. Sie hat einen sehr deutlichen sauren Geschmack, und die von ihr gebildeten Salze, welche auf das Lackmuspapier ohne Wirkung sind, wenn sie aus ihrer Verbindung mit den Alkalien entstehen, scheinen mir alle im Wasser löslich zu sein, mit Aus-

nahme des Bleisalzes, das zu ihrer Bereitung gebraucht werden kann.

Ich gebe dieser Säure den Namen Kalizuckersäure (*acide kalisaccharique*), welche einigermaassen an ihren Ursprung erinnert.

Die Elementarzusammensetzung der Säure im freien Zustande habe ich noch nicht bestimmt; ich habe aber das kalizuckersaure Bleioxyd durch das basische essigsaure Bleioxyd erhalten.

Ich erhielt folgende Resultate:

	1)	2)	3)
Bleioxyd	69,3	70,5	70,0
Kohlenstoff	14,8		14,2
Wasserstoff	1,9.		

Mehrere Analysen, so wie die vorhergehenden, stimmen mit folgender Formel überein:

C_{48}	1836,4	15,4
H_{30}	187,1	1,5
O_{15}	1500,0	12,8
6Pb O	8367,0	70,3
	11890,5	100,0.

Nun stellt diese Formel ganz deutlich die Bedeutung der Reaction fest, durch welche diese Säure erzeugt wurde. Vergleicht man sie mit der Formel $C_{48}\ H_{42}\ O_{21}$, durch welche der wasserfreie Stärkezucker dargestellt wird, so sieht man, dass sie durch 6 At. Wasser, die sie weniger hat, sich davon unterscheidet. Dieser Zucker verlor daher bei seiner Umwandlung in Kalizuckersäure blos eine gewisse Menge Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser.

Diese Säure ist aber nicht der einzige Körper, der in Folge des Zusammenbringens des Stärkezuckers mit den Alkalien entsteht. Ich nahm bis jetzt an, dass die Wirkung in der Kälte freiwillig oder blos mit Hülfe der Zeit in Gegenwart einer ziem-

---

1) Substanz 0,336
Schwefelsaures Bleioxyd 0,317
Substanz 0,813
Kohlensäure 0,437
Wasser 0,144

2) 0,839 Substanz,
0,805 schwefelsaures Bleioxyd.

3) 0,436 Substanz,
0,418 schwefelsaures Bleioxyd,
1,000 dasselbe,
0,515 Kohlensäure.

lich beträchtlichen Menge Wasser erfolge. Bei Anwendung der Wärme aber zeigen sich noch andre Erscheinungen und mit ihnen ein andres Product.

Mischt man z. B. eine warme und gesättigte Auflösung von Barythydrat mit Stärkezucker, der bei 100° in seinem Krystallisationswasser geschmolzen worden ist, so zeigt sich sogleich eine der lebhaftesten Reactionen, die Temperatur der Masse steigt so sehr, dass ein Theil des Gemenges oft aus dem Gefässe geworfen wird, in Folge der plötzlichen Entwickelung einer grossen Menge Wasserdampf. Dieses Phänomen erfolgt immer, wenn man statt des Barytes oder Kalkes Kali oder Natron anwendet.

Zugleich mimmt das aus der Reaction entstehende Product eine braune Farbe an, die eine grosse Intensität erhält, wenn man immerfort eine hohe Temperatur zu erhalten sucht. Hörte man dagegen mit der Operation eher auf, so entstand vornehmlich Kalizuckersäure, und man kann sie auf diese Weise sicher und schnell erhalten, selbst wenn die Flüssigkeit braun gefärbt ist; denn das basische essigsaure Bleioxyd, in kleinen Antheilen hinzugesetzt, fällt anfangs das färbende Product.

Hat man aber, wie ich es hier annehme, die schwarze Farbe des Gemenges durch Verlängerung der Wirkung der Wärme entwickelt, so findet man, dass sie sich unter dem Einflusse der Reagentien ganz eigenthümlich verhält. Wirklich erhält man mittelst des Wassers eine braune Auflösung, die nach ihrer Neutralisirung durch eine Säure, nicht allein durch das basische essigsaure Bleioxyd, sondern auch durch das neutrale essigsaure Bleioxyd und das salpetersaure Bleioxyd mit brauner Farbe gefällt wird. Das schwefelsaure Kupferoxyd erzeugt darin auch einen reichlichen braunen Niederschlag. Setzt man endlich Chlorwasserstoffsäure in Ueberschuss hinzu, so bildet sich ein schwarzer flockiger Absatz, den man durch Fractioniren abscheiden und mit Wasser waschen kann, das mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist. Er hat das Aussehen der Ulminsäure.

Seine Analyse aber beweist, dass er sich von dieser letztern Säure unterscheidet. Ich erhielt folgende Zahlen:

	1)	2)
Kohlenstoff	62,9	62,0
Wasserstoff	5,3	5,4,

während die Ulminsäure blos 57,64 Kohlenstoff enthält.

Nun müssten aber die bei der Analyse dieser Säure erhaltenen Resultate durch folgende Formel dargestellt werden:

C_{48}	1836,4	62,0
H_{20}	124,7	4,2
O_{10}	1000,0	33,8
	2961,1	100,0,

wenn die Bestimmung des Wasserstoffes nicht um ein Hundertel von der für diese Formel erforderlichen Zahl abwiche. Die Schwierigkeit, welche die Reinigung dieses Körpers darbietet, ist vielleicht die Ursache dieser Abweichung.

Ein besonderer Umstand könnte übrigens zur Annahme dieser Formel für die Zusammensetzung dieser Säure bewegen, vorbehältlich jedoch ihrer weitern Bestätigung. Svanberg entdeckte eine schwarze Säure, die er durch Behandlung der im Katechu enthaltenen eigenthümlichen Säure vermittelst Aetzkali erhielt. Als ich von der Arbeit Svanberg's Kenntniss erhielt, fiel mir die Analogie dieser schwarzen Säure, der er den Namen Japonsäure gab, mit dem von mir untersuchten Producte auf. Die Japonsäure erzeugt sich wirklich auch durch die Wirkung der Alkalien auf einen Körper, welcher, wie der Zucker, Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, worin sie Wasser bilden, enthält. Sie wird auch vermittelst einer Säure aus ihrer Verbindung mit dem angewandten Alkali gefällt. Ihre Analyse gab:

Kohlenstoff	62,19
Wasserstoff	4,26
Sauerstoff	33,55
	100,00.

Ihre Zusammensetzung stimmt also mit der vorhergehenden Formel überein. Svanberg nimmt ferner an, dass die Verbindung dieser Säure mit dem Silberoxyd durch die Formel C_{48} H_{16} H_8, Ag O dargestellt werde. Einige Analysen,

1) 0,329 Substanz, 0,159 Wasser, 0,748 Kohlensäure.

2) 0,394 Substanz, 0,890 Kohlensäure, 0,195 Wasser.

die ich mit dem Kupfersalze versuchte, gaben mir mit dieser Bestimmung ziemlich gut übereinstimmende Resultate.

Andrerseits lassen der Unterschied, welchen die Bestimmung des Wasserstoffes bei dieser Analyse zeigt, so wie auch eine auffallende Eigenschaft der Säure, welche ich vermittelst Zuckers erzeugte, hinsichtlich dieser Identität in Zweifel. Diese Eigenschaft besteht in der ausserordentlichen Löslichkeit dieser Säure in concentrirtem Alkohol. Nun wird aber in Svanberg's Abhandlung gesagt, dass die Japonsäure in dieser Flüssigkeit schwer löslich sei. Ist diese Angabe richtig, so bietet sie einen entscheidenden Charakter zur Trennung der beiden Producte.

Endlich bemerkte ich zur Zeit der Erzeugung der beiden Säuren, welche der Stärkezucker durch sein Zusammentreffen mit den Alkalien bildet, beständig das Dasein eines nicht flüchtigen Körpers, der in der Kälte die Silbersalze mit ausserordentlicher Leichtigkeit reducirt. Ich kenne keinen Körper, welcher diese Reduction so ausserordentlich schnell bewirkt. Wenn dieser Körper einige Analogie in seiner Zusammensezzung mit der Ameisensäure hätte, so würde man die Bildung eines ergänzenden Productes, welches, in Bezug auf die andern Elemente, mehr Wasserstoff enthält als der Zucker oder die Japonsäure aus dem Katechu, leicht begreifen.

Es thut mir leid, dass ich so eine Frage unentschieden lasse, die durch Versuche leicht zu beantworten ist; da aber die Untersuchung, die ich über diese Producte anstellen muss, und über die, von denen ich in dieser Abhandlung noch zu sprechen habe, ohne Zweifel noch viel Zeit erfordert, so glaubte ich, dass es nützlich wäre, meine Meinung darüber für jetzt abzugeben, da sie zur vollkommneren Kenntniss der Natur der Zuckerarten unmittelbar nothwendig ist.

Wenn man übrigens beweisen kann, dass die schwarze Säure wirklich die Zusammensetzung der Japonsäure besitzt, so würde nichts leichter zu erklären sein als ihre Bildung, weil sie sich von dem Zucker und der Kalizuckersäure nur durch geringern Wassergehalt unterscheidet. Die Wirkung der Alkalien auf den Traubenzucker würde also drei bestimmte Stadien zeigen.

Erstlich die Verbindung, und ich will weiter unten zeigen, wie sich die gebildeten Salze, welche den Stärkezucker unverändert enthalten, abscheiden lassen; sodann die zersetzende Wirkung und die Bildung einer ersten Säure; endlich bei dem längern Einflusse der Wärme die Bildung einer zweiten Säure, indem beide von dem Zucker sich nur durch den Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff unterscheiden, welche dieser in dem Verhältnisse und in der Form von Wasser verliert.

Man sieht also, wenn man diese verschiedenen Körper im trocknen Zustande nimmt, dass $C_{48}\,H_{42}\,O_{21}$ (Stärkezucker) zuerst zu $C_{48}\,H_{30}\,O_{15}$ (Kalizuckersäure), nachher zu $C_{48}\,H_{16}\,O_{8}$ (zweite Säure?) wird, oder man sieht vielmehr, dass der sich bildende erste Körper unter dem längern Einflusse der ihn erzeugenden Ursachen, sich in ein neues Product umwandelt, das wie er saure Eigenschaften besitzt.

Dieser letzte Körper, welches auch immer seine Zusammensetzung ist, verdient eine besondre Beachtung; denn er scheint sich unter verschiedenen Umständen zu bilden und das Resultat der letzten Umwandlung einer gewissen Anzahl organischer Substanzen zu sein. Wahrscheinlich ist er in mehreren Fällen bis jetzt mit der Ulminsäure verwechselt worden. Er erzeugt sich z. B., wenn man concentrirte Schwefelsäure auf Rohrzucker wirken lässt. Ich werde auf diese Wirkung zurückkommen.

Nachdem ich die complicirte Wirkung der Alkalien auf den Stärkezucker dargelegt habe, will ich jetzt an die Chemiker die Frage richten, ob die Wissenschaft viele Beispiele so ausserordentlicher, so unerwarteter Umwandlungen darbiete? Der Stärkezucker ist in vieler Hinsicht ein Körper, dem man Stabilität nicht abstreiten kann. Die mannigfaltigen Umstände, unter denen er sich erzeugt, die zu seiner Bereitung angewandten kräftigen Agentien beweisen, dass im abgesonderten Zustande die Elemente, aus denen er besteht, durch eine starke Kraft verbunden erhalten werden. Die ihn erzeugenden Körper erleiden ihre Umwandlung durch Absorption der Elemente des Wassers, und eben so erzeugt er sich vermittelst der Stärke, der Holzfaser, des Gummi's, des Milchzuckers u. s. w. Und

doch sehen wir, dass dieser Körper, unter dem Einflusse der Alkalien, durch den Verlust von Wasser freiwillig zersetzt wird, und zwar mitten im Wasser selbst, um sich in eine ephemere Säure umzuwandeln, von einer der seinigen fast entgegengesetzten Natur, welche wiederum von den Körpern zersetzt wird, die sie erzeugt haben. Diese so deutlichen, so nahe liegenden Reactionen scheinen mir für das Studium der Pflanzenproducte eine sehr wichtige Lehre darzubieten, und ich glaube selbst, dass sie sich aus der katalytischen Kraft nicht erklären lassen.

Ich habe bereits erwähnt, dass die Anwesenheit von Wasser zur Bewirkung dieser Umwandlung nothwendig ist. Ich muss auf diesen Umstand besonderes Gewicht legen. Ich will damit nicht sagen, dass der trockne Zucker der Wirkung der gleichfalls trocknen Alkalien widerstehe; sondern die unter dem Einflusse der Wärme erzeugte Wirkung wird zu stark, als dass es möglich wäre, sie mit Nutzen zu beobachten, wenigstens als Wirkung fortschreitender Zersetzung. Man kann alsdann nur vermittelst nicht so kräftiger Basen ihr folgen. Auf diese Weise bewirkt das Bleioxyd selbst die Umwandlung des Zukkers in Kalizuckersäure; denn ich fand, dass der krystallisirte Harnzucker, wenn er mit dem reinen Oxyde zusammentrifft, bei 110° 28 Procent Wasser verliert. Diese Menge drückt grade den Unterschied in der Zusammensetzung aus, der zwischen dem Zucker und der entstandenen Säure besteht.

Ich kann beweisen, welchen bedeutenden Einfluss das Wasser bei der fortschreitenden Zersetzung des Stärkezuckers durch die Alkalien ausübt, wenn man Alkohol oder Holzgeist anwendet, um diese Wirkung zu hindern oder aufzuhalten. Ich muss hier auf das Dasein zweier Körper zurückkommen, deren Zusammensetzung ich bereits angegeben habe, deren Bereitung aber früher nicht würde verstanden worden sein. Ich meine die Verbindungen des Barytes oder Kalkes mit dem Stärkezucker.

Dem Vorhergehenden zufolge ist es ganz einleuchtend, dass man diese Verbindungen nicht wie die aus dem gewöhnlichen Zucker gebildeten Salze derselben Basen erhalten kann, weil der Kalk oder der Baryt, im Stärkezuckersyrup aufgelöst,

bei diesem Körper eine allmählige, aber schnelle Veränderung erzeugt.

Daher muss man, um das Barytsacharat des Stärkezuckers zu erhalten, auf folgende Weise verfahren: Man löst eine gewisse Menge dieses Körpers und des Barytes in verdünntem Holzgeiste, jeden besonders, auf; nachher mengt man die beiden Auflösungen, jedoch muss die mit dem Zucker in einem kleinen Ueberschusse angewendet werden. Sogleich erhält man einen flockigen, vollkommen weissen Niederschlag, den man auf das Filter bringt und mit immer concentrirterm Holzgeist wäscht, nachher zwischen Löschpapier schnell ausdrückt.

Darauf wird er im luftleeren Raume in der Kälte getrocknet. Wird aber die Schwefelsäure als trocknender Körper gebraucht, so bemerkt man, dass gewisse Stellen des Barytsalzes sich stark bräunen. Diess rührt von dem Wasser her, welches sich auf einigen Theilen des Salzes concentrirt, da dieses von der Schwefelsäure nicht so schnell als der Holzgeist absorbirt und um so leichter durch die Capillarität angezogen wird, als das Product eine grosse Porosität zeigt. Das erhaltene Salz ist also nicht rein, obgleich weit weniger verändert, als es ohne die Anwendung von Holzgeist geschehen sein würde.

Dem eben angegebenen Nachtheile kann durch einen kleinen Kunstgriff abgeholfen werden, der auch in andern Fällen nützlich sein kann. Statt der Schwefelsäure bedient man sich zum Trocknen des gebrannten Kalkes. Das Wasser wird auf diese Weise zuerst absorbirt und der Holzgeist dagegen concentrirt sich immer mehr. Trocknet man dann endlich vermittelst Schwefelsäure, um den Holzgeist zu entfernen, so erhält man ein schneeweisses Product, welches eine constante Zusammensetzung zeigt, und woraus man den ganzen Zucker mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften abscheiden kann.

Das so bereitete Barytsacharat kann bei 100° im luftleeren Raume erwärmt werden, ohne sich zu verändern; es nimmt blos eine sehr hellgelbe Farbe an. Ueberschreitet man diese Temperatur, so zeigt sich eine starke Veränderung, die Substanz bläht sich auf, wird schwarz, entwickelt Wasser, so wie es bei den bereits erwähnten Zersetzungserscheinungen geschehen muss.

Ich gebe hier einige Analysen dieses Productes, das auf verschiedene Weise bereitet wurde:

	1)	2)	3)			
Baryt	35,4	35,5	35,0	35,1	35,3	37,0
Kohlenstoff	23,1	23,6	23,9			
Wasserstoff	4,7	4,1	4,6.			

Diese Resultate stimmen so ziemlich mit folgender Formel überein:

C_{48}	1836,4	23,3
H_{56}	349,4	4,4
O_{28}	2800,0	35,8
3Ba O	2870,4	36,5
	7856,2	100,0.

Die so schwierige Bereitung dieses Körpers, sein ephemeres Dasein, seine ausserordentliche Veränderlichkeit, die Anwendung des Holzgeistes, der nachher nur mit Schwierigkeit ganz ausgetrieben werden kann, hinderten mich, genauere Resultate bei der Analyse zu erhalten. Uebrigens wird man bemerken, dass bei dem Kohlenstoffe die Uebereinstimmung zwischen der Formel und meinen Analysen nur scheinbar ist; denn es musste in der Verbrennungsröhre eine grössere oder geringere Menge kohlensaurer Baryt zurückbleiben. Ich glaube übrigens, dass, wenn ich hinsichtlich der Zusammensetzung dieses Körpers einen Irrthum begangen habe, er nur die darin enthaltene Wassermenge betreffen kann.

Die Verbindung des Kalkes und Stärkezuckers zeigt eine Zusammensetzung und Eigenschaften, die denen der Barytverbindung analog sind, und wird erhalten, wenn man eine eben erst gemachte Auflösung von gelöschtem Kalke in Stärkezuckersyrup vermittelst Alkohols fällt. Das Trocknen muss mit den bereits beschriebenen Vorsichtsmaassregeln vorgenommen werden.

In einer besondern Abhandlung will ich auch über den Einfluss sprechen, den die Erscheinungen, von denen so eben

---

	1)	2)	3)
Substanz	1,198	0,378	0,682
Schwefelsaurer Baryt	0,645	0,205	0,364
Substanz	0,500	0,557	0,706
Kohlensäure	0,418	0,477	0,706
Wasser	0,214	0,207	0,295.

die Rede war, so wie auch die, welche ich sogleich erwähnen werde, auf die Fabrication der Zuckerarten äussern können.

Bei Fortsetzung der vergleichenden Untersuchung der Eigenschaften der Zuckerarten wurde ich darauf geleitet, mich mit der Wirkung der Säuren auf diese Körper zu beschäftigen. Besonders untersuchte ich die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure, da die Wirkung der verdünnten Säuren ziemlich bekannt ist.

Zufolge der Versuche einer grossen Anzahl Chemiker wird bekanntlich unter dem Einflusse fast aller verdünnten Säuren der im Wasser aufgelöste gewöhnliche Zucker in einen dem Traubenzucker analogen Zucker umgewandelt. In der letztern Zeit lenkte Biot die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Leichtigkeit, mit der diese Veränderung, selbst unter dem Einflusse nicht so kräftiger Säuren, erfolgt, wenn sie lange genug mit ihm in Berührung geblieben sind. Diese fortschreitende Wirkung der Säuren, welche die Zusammensetzung des Zuckers verändert, indem sie mit seinen Elementen eine neue Menge Wasser verbindet, lässt sich, wie mir scheint, ganz mit der Wirkung vergleichen, welche das Wasser selbst und die Zeit auf die geglühte Phosphorsäure ausüben. Aus ihr lässt sich erklären, warum der gewöhnliche Zucker sich niemals in stark sauren Pflanzensubstanzen befindet.

Zufolge der optischen Erscheinungen des Zuckers, der aus dieser Veränderung entsteht, lässt sich seine Identität mit dem Stärkezucker bestreiten. Ob ich ihn gleich im krystallisirten Zustande erhielt, so geht er doch weit schwieriger in diesen Zustand als der Stärkezucker und auch vielleicht als der Traubenzucker über. Auch hat man ihn allgemein für nicht krystallisirbar gehalten; unter dem Einflusse der Alkalien aber verhält er sich wie der Stärkezucker. Zufolge der Charaktere, die er zeigt, ist es unmöglich, eine richtige Meinung über seine Natur vor Beendigung seiner Untersuchung auszusprechen, mit der ich mich jetzt ganz besonders beschäftige.

Andrerseits hat Malaguti gezeigt, dass die mit Wasser verdünnten Säuren vermittelst der Wärme den Rohrzucker

in einen Zucker umwandeln, der dem Traubenzucker analog ist, nachher in Ulminsäure und auch in Ameisensäure, wenn man beim Zutritte der atmosphärischen Luft arbeitet.

Da die Zusammensetzung der Ulminsäure durch Wasser und Kohlenstoff dargestellt werden kann, wie die des Zuckers, so erklärt sich diese Umwandlung durch eine Gleichung, analog der, welche von der Veränderung des Stärkezuckers unter dem Einflusse der Alkalien Rechenschaft giebt. Ich mache bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, dass man allzu schnell verfuhr, als man eine Identität der Wirkung zwischen den Alkalien und den Säuren auf den Stärkezucker annahm. Die sich vermittelst der Alkalien erzeugende schwarze Säure ist gewiss nicht Ulminsäure.

Ich habe bereits gesagt, dass, wenn man concentrirte Schwefelsäure (SO_3, H_2O) mit dem gewöhnlichen Zucker zusammenbringt, eine Färbung entsteht und sich eine gewisse Menge schwarze Säure bildet, die mit derjengen identisch scheint, welche sich zuletzt vermittelst des Stärkezuckers und der Alkalien erzeugt. Hier lässt sich noch ein sehr wichtiger unterscheidender Charakter zwischen diesen beiden Varietäten des Zuckers feststellen; denn der Stärkezucker löst sich auf, ohne sich unter dem Einflusse dieser Säure zu färben, wie diess Polydor Boullay in seiner interessanten Arbeit über die Ulminsäure dargethan hat.

Jedoch findet dabei etwas Andres als eine blosse Auflösung statt. Die sich erzeugende Reaction bietet ein grosses Interesse dar; denn *die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Stärkezucker, und aus dieser Vereinigung entsteht eine neue Säure, die, ihrer Zusammensetzung nach, der Benzoëschwefelsäure oder der Weinschwefelsäure analog ist.*

Nichts ist leichter als die Zuckerschwefelsäure (denn so will ich sie vorläufig nennen) zu erzeugen. Man lässt im Wasserbade einen Theil krystallisirten Stärkezucker zerfliessen, nachher mengt man die zerflossene Masse mit anderthalb Theilen concentrirter Schwefelsäure. Da eine sehr hohe Temperatur eintritt, so mengt man nur immer kleine Portionen auf einmal, schüttelt sie unaufhörlich, lässt sie so weit es nöthig ist erkalten, indem man dass Gefäss in kaltes Wasser taucht. Ist der Zucker nicht ganz rein, oder die Reaction ist etwas zu

lebhaft, so zeigt das daraus entstehende Product eine nicht sehr starke braune Farbe, welche der Reinheit des Bleisalzes nichts schadet, welches man nachher bereitet, um die Zuckerschwefelsäure von dem Zucker oder der Schwefelsäure abzuscheiden, welche sich darin in Ueberschuss befinden können.

Um diese Abscheidung zu bewirken, wird das aus dem Gemenge entstehende rohe Product mit Kreide gesättigt, nachdem seine Auflösung in einer grossen Menge Wasser bewirkt worden ist. Es entsteht neutraler zuckerschwefelsaurer Kalk, welcher aufgelöst bleibt, und schwefelsaurer Kalk, welcher in grosser Menge niederfällt. Zu der filtrirten Flüssigkeit wird essigsaurer Baryt hinzugesetzt, bis sich kein schwefelsaurer Baryt mehr absetzt, welcher von dem in der klaren Flüssigkeit zurückgebliebenen schwefelsauren Kalke herrührt. Alsdann fällt man mittelst einer Auflösung des basisch essigsauren Bleioxydes die Zuckerschwefelsäure als zuckerschwefelsaures Bleioxyd. Wenn der ganze Farbstoff durch die vorigen niederschlagenden Mittel nicht entfernt würde, so kann diess leicht vermittelst einer kleinen Menge basisch-essigsauren Bleioxydes geschehen, welches diesen fällt. Das zuckerschwefelsaure Bleioxyd, welches sich darauf bildet, besitzt eine vollkommen weisse Farbe und lässt sich leicht sammeln und waschen.

Im luftleeren Raume, zuerst bei der gewöhnlichen Temperatur, nachher bei 170° getrocknet, zeigt es folgende Zusammensetzung:

	1)	2)	3)	4)
Bleioxyd	54,0	55,3	53,2	53,2
Kohlenstoff		18,0	18,6	
Wasserstoff		2,38	2,6	
Schwefelsäure		4,9	4,1.	

Diese Analysen stimmen sehr gut mit folgender Formel überein:

---

1)	Substanz	0,550
	Blei und Bleioxyd	0,287
	Blei	0,123
2)	Substanz	0,752
	Schwefels. Bleioxyd	0,566
	Substanz	1,000
	Kohlensäure	0,655
	Wasser	0,215
	Substanz	1,331
	Schwefels. Bleioxyd	0,250
	(Für die Schwefelsäure.)	
3)	Substanz	1,306
	Schwefelsaur. Bleioxyd	0,948
	Substanz	0,706
	Kohlensäure	0,475
	Wasser	0,170
4)	Substanz	0,563
	Schwefelsaur. Bleioxyd	0,408

C_{48}	1836,4	18,0
H_{40}	250,0	2,4
O_{20}	2000,0	19,9
SO_3	501,1	4,9
4Pb O	5578,4	54,8
	10165,9	100,0.

Es verbindet sich also ein Aequivalent Zucker mit einem Aequivalente Schwefelsäure, um diese neue Säure zu bilden; es sind hierbei mehrere wichtige Fragen zu beantworten. Erstlich über die Natur des in dieser Verbindung vorhandenen Zuckers; ferner, ob sich sein Atomgewicht nicht um die Hälfte vermindere und sich die Zusammensetzung alsdann nicht ganz mit der Weinschwefelsäure vergleichen lasse; endlich, welche Menge Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, worin sie Wasser bilden, in der freien Säure und dem Bleisalze enthalten ist. Obgleich ich bei der vorigen Formel ein Atom Wasser weniger als bei dem trocknen Stärkezucker angenommen habe, so begreift man doch leicht, dass, wenn man das ausserordentlich grosse Atomgewicht des zuckerschwefelsauren Bleioxydes betrachtet, andre Salze analysirt werden müssen, soll in dieser Hinsicht kein Zweifel mehr übrig bleiben. Diese Fragen, so wie auch andre, sind noch zu beantworten. Ich wollte nur das Dasein der Zuckerschwefelsäure angeben, ihre Untersuchung ist mir noch übrig.

Ich brauche nicht zu sagen, dass diese Säure im freien Zustande erhalten wird, wenn man das im Wasser vertheilte zuckerschwefelsaure Bleioxyd mit Schwefelwasserstoffsäure behandelt. Wird sie auf diese Weise bereitet, so röthet ihre Auflösung das Lackmuspapier, fällt die Barytsalze nicht und zeigt zugleich einen süssen und sauren Geschmack, wie der der Limonade ist. Fast alle daraus gebildete Salze sind im Wasser löslich.

Im freien Zustande besitzt sie durchaus keine Stabilität. Die Wärme des Wasserbades verändert ihre Auflösung schnell, indem sie Zucker und Schwefelsäure erzeugt. Sogar im luftleeren Raum zersetzt sie sich bei der gewöhnlichen Temperatur, denn das nach der Abdampfung zurückbleibende Product fällt die Barytsalze reichlich.

Der gewöhnliche Zucker, gleichfalls mit concentrirter

Schwefelsäure behandelt, scheint ausser schwarzen Producten in gewissen Fällen auch Zuckerschwefelsäure oder eine analoge Säure zu geben. Ich beschäftige mich mit einer genauen Untersuchung dieser Wirkung.

Endlich untersuchte ich die Wirkung der Wärme auf die Zuckerarten. Hier ist das Endresultat dasselbe, welches auch immer die Natur des diesem Einflusse unterworfenen Zuckers ist.

Wirkung der Wärme auf die Zuckerarten.

Bekanntlich schmilzt der Zucker, er mag bereitet sein, woraus er will, und zersetzt sich später, wenn er der Wirkung der Wärme ausgesetzt wird. Der gewöhnliche Zucker und der Stärkezucker zeigen anfangs auch in diesem Falle bedeutende Unterschiede. Der erstere schmilzt nur bei einer Temperatur von 180° C., und nur erst gegen 200° fängt er an Wasser zu verlieren und erleidet eine bedeutende Veränderung. Der Stärkezucker dagegen und der Traubenzucker schmelzen unter 100° und verlieren 9 Procent Wasser, ohne dass sich ihre Zusammensetzung ändert. Dann erst, wenn die Temperatur fortwährend gesteigert wird, werden sie gebräunt und zersetzen sich. Ich werde jetzt die Frage behandeln, welches die aus dieser Zersetzung entstehenden Producte sind, und man wird sehen, dass diese Producte einfach sind und mit der eigenthümlichen Natur der Zuckerarten ganz im Verhältniss stehen.

Man liest in den chemischen Schriften, dass man bei Erhitzung des Zuckers in einem Destillirapparate Wasser, Essigsäure, ölige Substanzen, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffgase u. s. w. und endlich einen reichlichen Kohlenrückstand erhalte. Ein englischer Chemiker, Cruickshank, hat sich selbst die Mühe genommen, das Gewicht dieser verschiedenen Substanzen zu bestimmen, als wenn dieses Gewicht nicht sich nach den bei jeder Operation vorkommenden Umständen änderte.

Das sind wirklich die Producte der Zersetzung der ohne Vorsicht der zersetzenden Wirkung der Wärme unterworfenen Zuckerarten; die Erscheinungen aber sind ganz anders, wenn man, statt dieses Agens im übermässigen Grade sich zu bedienen, es nur allmählig anwendet, indem man nur bis auf einen ge-

wissen Punct geht, so dass man die Producte, welche sich gleich anfangs bilden wollen, seinem Einflusse entzieht. In dieser Hinsicht hat die aufmerksame Beobachtung der Wirkung des Wärmestoffes auf den essigsauren Baryt und den benzoësauren Kalk, auf die Säuren des Opiums und der Galläpfel, auf die Aepfelsäure und mehrere andre organische Producte den Chemikern einen ganz neuen Weg eröffnet, indem sie dadurch erkannten, dass die durch die Wärme veränderlichen Körper, statt eine complicirte Zersetzung zu erleiden, neue Substanzen hervorbringen, deren Ursprung einfach und einleuchtend ist, und für welche die Analyse leicht die Abstammung feststellt.

Ich habe bereits erwähnt, dass der gewöhnliche Zucker bei 180° schmilzt. In diesem Zustande verändert er sich nicht, und bildet eine klebrige, farblose Flüssigkeit. Ueberschreitet man diese Temperatur auch nur ein wenig, so wird er braun, verliert auf Kosten seiner Zusammensetzung Wasser, die alsdann bedeutend modificirt wird. In diesem Zustande der feuchten Luft ausgesetzt, absorbirt er mehr Wasser als er verlor, und zerfliesst. Mit Alkalien behandelt, färbt er unter ihrem Einflusse sich sehr stark, wie es bei dem Stärkezucker selbst der Fall ist.

Steigert man die Temperatur bis 210° oder 220° C. und erhält den Zucker dabei, indem man Sorge trägt diese Temperatur nicht zu überschreiten, was sich leicht durch ein Oelbad bewirken lässt, so sieht man den Zucker sich aufblähen und eine lebhafte und gleichsam freiwillige Reaction mitten in seinen Elementen eintreten. Der Zucker nimmt alsdann eine braune Farbe an, die bald immer dunkler wird. *Es entwickelt sich nicht die geringste Menge von constanten gasartigen Producten*, sondern es bildet sich viel Wasserdampf, und wenn sich dieser zu Wasser verdichtet hat, so enthält dieses Spuren von Essigsäure und eine ölige Substanz, welche den dem gebrannten Zucker eigenthümlichen Geruch schwach von sich giebt.

Hat das Aufblähen aufgehört, so findet man in der Retorte ein schwarzes Product, welches das glänzende Aussehen von Anthracit hat. Diess Product ist im Wasser völlig löslich, seine Auflösung, welche eine herrliche Sepiafarbe zeigt, hat nicht mehr den süssen Geschmack des Zuckers, sie ist ganz

geschmacklos, wie das arabische Gummi; unter dem Einflusse des Fermentes zeigt sie kein Zeichen von Gährung.

Das sind die unterscheidenden Charaktere dieses Productes im reinen Zustande; und selbst wenn man es nicht unmittelbar in diesem Zustande erhält, so erreicht man diesen Zweck immer bei einer einmaligen oder zweimaligen Behandlung der in der Retorte zurückgebliebenen Substanz mit Alkohol, nachdem sie in einer sehr geringen Menge Wasser aufgelöst wurde. Bleibt Zucker zurück, so löst ihn der Alkohol auf, so wie das zufällige Product, welches die dem gebrannten Zucker eigenthümliche Bitterkeit zeigt. Da das reine Product im Wasser unlöslich ist, so wird es gefällt.

Da diese Substanz hinsichtlich ihrer Bereitung und Farbe einige Analogie mit dem käuflichen Caramel zeigt, welcher ein Gemenge von Zucker und dieser Substanz selbst ist, so will ich sie mit dem Namen *Caramel* bezeichnen, um die immer schwierige Wahl eines neuen Namens zu vermeiden.

Der Caramel, bei einer Temperatur von 180° getrocknet, zeigte mir eine constante Zusammensetzung. Die Analyse dieses Körpers ist übrigens mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Da er nicht schmilzt, so lässt er einen Kohlerückstand, der sich sehr schwer verbrennen lässt.

Ich erhielt folgende Zahlen:

	1)	2)	3)	4)
Kohlenstoff	46,6	46,6	47,5	46,9
Wasserstoff	6,1	6,1	6,2	6,3.

Diese Resultate stimmen mit folgender Formel überein:

C_{48}	1836,4	47,5
H_{36}	224,6	5,9
O_{18}	1800,0	46,6
	3861,0	100,0.

Man wird bemerken, dass der Caramel, wie der Zucker, Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse enthält, worin sie Wasser bilden. Uebrigens sieht man, dass der Zucker bei

---

	1)	2)	3)	4)
Substanz	0,400	0,400	0,385	0,400
Kohlensäure	0,675	0,674	0,662	0,679
Wasser	0,221	0,223	0,216	0,226.

seiner Umwandlung in dieses Product vier Atome Wasser verliert, was übrigens durch directe Versuche bestätigt wird. Der Caramel zeigt also die Zusammensetzung des wasserfreien Zuckers, so wie er mit dem Bleioxyde verbunden ist. Es ist unmöglich, sich eine einfachere Zusammensetzung zu denken.

Der Stärkezucker, Harnzucker und Traubenzucker, unter denselben Umständen der Wirkung der Wärme unterworfen, wandeln sich in ein mit dem vermittelst des gewöhnlichen Zuckers erhaltenen Caramel identisches Product um, es entwickelt sich blos eine grössere Menge Wasser, und die Operation wird ein wenig schwieriger wegen des beträchtlichen Aufwallens, welches sich zur Zeit der Zersetzung zeigt.

Der Caramel spielt die Rolle einer schwachen Säure, er fällt das ammoniakalische essigsaure Bleioxyd sehr reichlich, mit dem Barytwasser bildet er einen braunen, voluminösen Niederschlag, der sich selbst in warmem Wasser nicht auflöst. Ich habe eine grosse Anzahl Analysen mit diesem Producte angestellt, welches gewöhnlich 20 bis 21 Procent Baryt enthält, die Beständigkeit der erhaltenen Resultate reicht aber nicht hin, um seine Zusammensetzung in einer Formel auszudrücken.

Es geschieht zuweilen, dass man bei der Bereitung des Caramels die erforderliche Temperatur überschreitet oder die Wärme zu lange wirken lässt. Alsdann zersetzt sich dieser Körper auch, wobei er blos wiederum eine Menge Wasser verliert. Das zurückbleibende Product ist nicht löslich und lässt sich leicht von dem Caramel abscheiden. Dieses Product enthält ebenfalls Wasserstoff und Sauerstoff in denselben Verhältnissen wie die Producte, aus denen es entsteht. Wenn man endlich die Wärme immerfort wirken lässt, so steigt zuletzt die Temperatur hoch genug, dass die verbrennlichen Elemente auf einander reagiren, und man hat alsdann die letzte Zersetzung, die einzige, welche bis jetzt beobachtet worden war.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die meisten Substanzen, die duch ihre Zusammensetzung den Zuckerarten analog sind, unter dem Einflusse angemessen angewendeter Wärme Producte geben, die den eben erwähnten ähnlich sind. Eine Untersuchung dieser Art, mit der Holzfaser z. B. angestellt, würde ohne Zwei-

fel auf eine leichte Erklärung der Bildung der Essigsäure führen, welche die Producte der Zersetzung des Holzes in veränderlicher Menge, je nachdem die Destillation mehr oder weniger sorgfältig geleitet wird, enthalten.

V.

Ueber die Fabrication des Runkelrübenzuckers.

Brief von Hrn. KUHLMANN an PELOUZE.

(Ann. de Chim., Mars 1838.)

Sie verlangen von mir einige Nachrichten über den Stand meiner Untersuchungen über den Zucker und einige damit verwandte Substanzen. Diese Untersuchungen sind noch lange nicht vollendet; um jedoch Ihrem Wunsche zu genügen, werde ich Ihnen in wenigen Worten die hauptsächlichsten Resultate mittheilen, zu denen ich bis jetzt gekommen bin, und mich dabei vorzüglich auf das beschränken, was die Fabrication des Runkelrübenzuckers betrifft. Ich habe schon früher *) die Wirkung des Sauerstoffes auf den Rübensaft als die Ursache der Färbung und wahrscheinlich auch der schnellen Zersetzung des Saftes bezeichnet. Zum Beginn der Gährung des Rübensaftes ist der Sauerstoff eben so nöthig, als er es nach Gay-Lussac zur Einleitung der Gährung des Traubenmostes ist. Die Färbung des Rübensaftes tritt nicht ein, wenn er sogleich nach dem Austritte aus den Zellen, die ihn einschlossen, mit Kalk gemengt wird. Die Wirkung des Kalkes auf den Zucker ist bereits der Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen. Auf die Versuche von Daniell über die langsame Veränderung des Zukkers durch den Kalk folgten Ihre Beobachtungen über die künstliche Bildung des krystallisirten kohlensauren Kalkes, und bei dieser Gelegenheit haben Sie gezeigt, dass der Zucker nach der Bildung dieses kohlensauren Kalkes, beim Aussetzen einer Verbindung von Kalk und Zucker an die Luft, seine vorherigen Eigenschaften wieder annehme, und dass er dann fähig sei, eine neue Menge Kalk zu sättigen und unter Mitwirkung der Kohlensäure aus der Luft eine neue Bildung von kohlensaurem Kalk zu veranlassen.

*) S. d. J. Bd. 2. 239.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass der Zucker nach der Trennung vom Kalke, womit er verbunden gewesen war, seine Eigenschaft zu krystallisiren beibehalte, und nachdem ich gefunden hatte, dass der im Runkelrübensafte aufgelöste Kalk die Absorption des Sauerstoffes verhindert, und, indem er der Gährung entgegenwirkt, sogar gestattet, Feigensaft ohne merkliche Veränderung lange Zeit aufzubewahren, glaubte ich auf dieses conservative Vermögen des Kalkes vielmehr ein Verfahren zur Fabrication des Zuckers gründen zu können, als den Einfluss desselben bei der Gewinnung des Zuckers fürchten zu müssen.

Da die organischen Säuren in ihren Verbindungen mit Basen im Allgemeinen mehr Stabilität zeigen als im isolirten Zustande, so hoffte ich, dass man den Rübenzucker, so lange er noch in Verbindung mit Kalk wäre, ohne ihn zu zersetzen, einem grossen Theile der zu seiner Ausziehung nöthigen Operationen würde unterwerfen können. Ich hoffte auf diese Weise eine leichtere Arbeit zu erhalten und an thierischer Kohle zu sparen. Ich setzte ein wenig gelöschten Kalk zu frisch ausgepresstem Rübensaft, um seine Färbung zu verhindern, ich schritt dann zur Klärung nach dem gewöhnlichen Verfahren und liess endlich den Saft, statt ihn von dem damit verbundenen Kalk zu befreien, vielmehr mit einer neuen Quantität Kalk kochen, um ihn damit so sehr als möglich zu sättigen. In diesem Zustande liess ich den Rübensaft bis auf ein Drittheil seines ursprünglichen Volumens concentriren. Ich wandte darauf einen Strom von Kohlensäure an, um den Kalk abzuscheiden, und brachte den Saft nach der Fällung des kohlensauren Kalkes, ohne Zusatz irgend eines fremden Agens, zur gehörigen Consistenz. Ich erhielt einen wenig gefärbten Syrup, der nach zweitägigem Stehen so viel Zuckerkrystalle lieferte, dass ich hoffen durfte, von diesem Verfahren künftig Nutzen zu ziehen. Ich hatte nur mit vier Liter Flüssigkeit gearbeitet; als ich gleichviel Rübensaft auf die gewöhnliche Weise behandelte, waren die Resultate nicht so schön, ungeachtet der Anwendung von thierischer Kohle.

Ich habe meine Versuche wiederholt, ohne eine Klärung vorzunehmen, indem ich den Rübensaft sogleich mit einem Ueberschusse von Kalk, anderthalb Procent von der Menge des

Saftes, kochen liess. Der durch die Klärung bewirkte Niederschlag erfolgte nicht so vollständig, ein Theil des Pflanzeneiweisses blieb, vermöge des Kalkes, in Auflösung, aber er fiel später mit dem kohlensauren Kalke nieder, als die Flüssigkeit einem Strome von Kohlensäure ausgesetzt wurde. Die Resultate der Siedung waren die nämlichen wie bei dem vorhergehenden Versuche. Ich bemerkte, dass die Kohlensäure den Kalk nicht vollständig abschied und dass bei gewöhnlicher Temperatur leicht ein Theil des Kalkes sich in der überschüssigen Kohlensäure auflöste. Ich machte deshalb meine Versuche bei mässiger Wärme und fügte der Flüssigkeit nach dem Fällen zur äussersten Vorsicht noch ein wenig kohlensaures Ammoniak hinzu. Die Resultate waren jetzt besser, aber am besten gelang die Abscheidung der letzten Antheile des Kalkes und die Entfärbung des Syrups, wenn die Flüssigkeit nach der Abscheidung des kohlensauren Kalkes mit gepulverter thierischer Kohle geklärt wurde. Die alkalische Wirkung der thierischen Kohle befördert die vollständige Abscheidung des Kalkes. Schon 1833 habe ich die Meinung ausgesprochen, dass die thierische Kohle bei der Zuckerfabrication nicht blos vermöge ihrer entfärbenden Eigenschaft, sondern zugleich vermöge des kohlensauren Ammoniaks wirke, mit welchem sie durchdrungen und dessen Gegenwart nöthig ist, um den Kalk aus seiner Verbindung mit dem Zucker zu trennen. Die beschriebenen Versuche wurden gegen Ende des verflossenen Monats Mai mit sehr veränderten Rüben angestellt, die bei dem gewöhnlichen Verfahren nicht mehr gut angewandt werden konnten, dennoch erhielt ich selbst bei kleinen Massen schöne Krystalle. Schon in einer 1833 publicirten Notiz habe ich die Anwendung der Kohlensäure, um die Consumtion der thierischen Kohle zu vermindern, vorgeschlagen. Damals aber hatte ich vorzüglich den Zweck im Auge, den Kalk so schnell als möglich vom Zucker zu trennen und jede Veränderung des Zukkers durch die Einwirkung der Wärme auf das Kalksacharat zu vermeiden. Jetzt aber, nachdem ich über die Möglichkeit einer solchen Veränderung beruhigt bin, habe ich im Gegentheil gesucht, von der Beständigkeit dieser Verbindung Nutzen zu ziehen, um die Rübenzuckerfabrication dadurch zu vereinfachen. Ich wollte vor allem die Möglichkeit darthun, Zucker ohne Anwendung von thierischer Kohle zu fabriciren. Schon früher habe

ich von den Mitteln gesprochen, die man versuchen müsste, um die Anwendung der Kohlensäure in der Runkelrübenzuckerfabrication vortheilhaft zu machen. Ich bin jetzt mehr als je überzeugt, dass Versuche darüber im Grossen nützliche Resultate geben würden. Indessen kann ich doch meine Beobachtungen nur mit einiger Vorsicht mittheilen, und ich verhehle mir die Schwierigkeiten nicht, denen man bei der Anwendung derselben begegnen wird. Obwohl ich nämlich durch Ihre Versuche und durch die meinigen überzeugt bin, dass der Zucker durch den Kalk nicht verändert wird, so kann doch eine Zersetzung desselben unter einigen Umständen eintreten, die bei den Versuchen des Hrn. Becquerel und den Beobachtungen von Daniell vorhanden waren. Ich habe den Versuch von Daniell wiederholt. Eine ziemlich concentrirte Auflösung von Zuckerkalk wurde in einer verkorkten Flasche ein Jahr lang aufbewahrt. Ich bemerkte einen leichten Absatz von kohlensaurem Kalk, die Auflösung hatte ihre vorige Flüssigkeit behalten; als ich aber einen Strom von Kohlensäure hindurchleitete, gerann das Ganze zu einer weissen, gallertartigen, halbdurchsichtigen Masse. Ich suche jetzt auszumitteln, ob der kohlensaure Kalk mit einer fremden durch die Zersetzung des Zuckers entstandenen Substanz gemischt ist.

Die Verbindung von Zucker mit Kalk findet in bestimmten Proportionen statt; ich bewirke die Isolirung der Verbindung durch schwachen Alkohol, welcher den unverbundenen Zucker auflöst und das Sacharat aus seiner wässrigen Auflösung niederschlägt. Ist die Zuckerkalklösung sehr concentrirt, so lässt sie keinen kohlensauren Kalk an der Luft oder durch Einwirkung von Kohlensäure fallen. Im syrupdicken Zustande giebt die Auflösung keine Krystalle mehr von kohlensaurem Kalk, sie erhärtet allmählig an der Luft und zeigt dann das Ansehen von arabischem Gummi. Warme Luft zerstört zum Theil ihre Durchsichtigkeit und entzieht ihr Wasser.

Ich habe meine Versuche auch über die Wirkung des Kalkes und des Barytes auf Gummi, Traubenzucker, Süssholzzukker und Mannit ausgedehnt und werde Ihnen nächstens die erhaltenen Resultate mittheilen.

VI.

Schwefelsäure durch Condensation der Dämpfe aus den Schwefelquellen von Aix in Savoyen erzeugt.

Bonjean berichtet hierüber im Wesentlichen (*Journ. de Pharm., Juillet 1838*) Folgendes:

Die mittlere Temperatur der Quellen von Aix ist 35° R. Sie enthalten keine andern Schwefelverbindungen ausser Schwefelwasserstoffgas. In der Atmosphäre der Badestuben, in welche das Wasser derselben fliesst, erzeugt sich Schwefelsäure, die man schon längst als solche erkannt hat, ein Umstand, der sich bei keiner andern Schwefelquelle zeigt. Der Verf. hat diese Säure in reinem concentrirten Zustande abgeschieden und Versuche darüber angestellt, ob der Schwefel des in der feuchten Luft enthaltenen Schwefelwasserstoffgases, ehe er auf das Maximum der Oxydation gelangt, nicht andere weniger hoch oxydirte Verbindungen bilde.

Der Dampf, welcher sich aus dem Wasser entwickelt, ist so corrosiv, dass er alle damit in Berührung kommende Körper angreift; so zerstört er allmählig die Mauern, und die Kalksteine werden nach einiger Zeit an der Oberfläche in schwefelsauren Kalk verwandelt. Das Holz wird mürbe, von Säure durchdrungen und bedeckt sich mit einer Schicht von schwefelsaurem Eisenoxydul, das sich auf Kosten der Nägel im Zimmerwerke bildet. Kupfer und Eisen selbst werden stark angegriffen und verwandeln sich in schwefelsaure Salze, von welchen man ziemlich dicke grüne und blaue Schichten auf den kupfernen Hähnen und den Eisenstücken findet, die mit den Dämpfen in Berührung kommen. Leinwand, welche damit in Berührung kommt, wird nach kurzer Zeit zerstört. Nach wenigen Tagen der Aussetzung wird sie sauer und nach Verfluss einiger Wochen zerfällt sie. Um die Natur der Säure zu prüfen, wurde eine gewisse Menge der Dämpfe in den Cabinetten, durch welche der Strom des Schwefelwassers geht, verdichtet. Die Verdichtung geschah über einer Oeffnung, durch welche die Dämpfe ausströmten, mittelst einer Leinwand, die an dem einen Ende befestigt war und mit einem Zipfel in eine Flasche tauchte. Indem die Leinwand sich mit der condensirten Flüssigkeit tränkte, floss der Ueberschuss in die Flasche ab. Mehrere Kilogramme der erhaltenen Flüssigkeit zeigten sich farblos und durchsichtig, sie besassen ei-

nen Geruch nach animalischer Substanz und einen sauren Geschmack, dessen Stärke nach der Jahreszeit wechselte. Im September und October war das spec. Gew. 1,02, im Febr., März und April des folgenden Jahres 1,007. Diese Veränderungen scheinen mit dem Zuflusse wilder Wässer zusammenzuhängen.

Die Flüssigkeit röthet stark Lackmus, löst das kohlensaure Natron mit Aufbrausen auf und fällt das Chlorbaryum reichlich. Der Niederschlag ist unlöslich in Salpetersäure. Kleesaures Ammoniak bewirkt eine geringe Trübung. Salpetersaures Silber giebt keine Veränderung.

Bei der freiwilligen Verdunstung concentrirte sich die Flüssigkeit und setzte schwefelsauren Kalk ab, dessen Kalk aus der Leinwand herrührte.

Eine grössere Menge der Flüssigkeit wurde vorsichtig destillirt, das Destillat veränderte die Lackmustinctur nicht, zum Beweise der Abwesenheit gasförmiger Säuren in den verdichteten Dämpfen. Der stark saure gelbliche Rückstand wurde weiter abdestillirt, wobei anfangs geschmackloses Wasser überging, später eine saure Flüssigkeit. Der Rückstand wurde schwarz durch Verkohlung der aufgelösten organischen Substanzen, bis er, nachdem diese vollendet war, wieder weiss wurde. Nach dem Abdestilliren bis zur Trockne wurden 31 bis 32 Grammen reiner Schwefelsäure von 1,52 sp. Gew. erhalten.

Der Verf. schliesst daraus, dass der in der feuchten warmen Luft verbreitete Schwefelwasserstoff des Wassers sich vollkommen in Wasser und Schwefelsäure zersetze, ohne Absatz von Schwefel oder vorgängige Bildung von schwefliger Säure, während sich dasselbe Gas, in Wasser aufgelöst, an der Luft unter Absatz von Schwefel zersetzt.

VII.

Ueber den Schwefelphosphor.

Von

A. LEVOL.

(Annal. de Chim., Mars 1838.)

Lässt man auf festen Schwefelphosphor, unter Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom von Schwefelwasserstoff wirken, so bemerkt man, dass er weich wird; wäscht man ihn

dann und hebt ihn unter reinem Wasser auf, so nimmt er allmählig den festen Zustand wieder an, das Wasser wird sauer, stark milchig durch reichliche Abscheidung von Schwefel und entwickelt einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff. Wendet man statt des Wassers Lackmustinctur an, so wird diese entfärbt. Schüttelt man ihn dann mit etwas Ammoniakflüssigkeit, so nimmt der Schwefelphosphor schnell seinen frühern Zustand wieder an und das Alkali färbt sich gelb. Ich schrieb diese Erscheinungen einer gewissen Menge von Wasserstoffpolysulfuret zu, das sich durch den Schwefelwasserstoff auf Kosten eines Theiles von Schwefel im Schwefelphosphor gebildet haben könnte. Diess führte mich auf die Vermuthung, dass bei der Bildung des Schwefelphosphors in Gegenwart von Wasser etwas Aehnliches stattfinden könne, da derselbe das Wasser besonders unter Mitwirkung der Wärme leicht zersetzt, und dass die abweichenden Angaben der Schriftsteller über die Eigenschaften und besonders die Schmelzbarkeit der Verbindungen aus Phosphor und Schwefel durch die zufällige Gegenwart von etwas Wasserstoffpolysulfuret veranlasst sein könnten.

Um hierüber Gewissheit zu erhalten, stellte ich einige Versuche mit Schwefelphosphor an, der 3 Theile Schwefel auf 1 Theil Phosphor enthielt. Er besass bei 15° eine teigige Beschaffenheit und war durch Zusammenreiben der beiden Körper in einem Porcellanmörser unter Zusatz von etwas lauwarmem Wasser bereitet worden. Dieses Verfahren ist bequem und ist dem gewöhnlichen vorzuziehen, theils in Bezug auf die Gleichförmigkeit des Productes, theils weil dabei Explosionen vermieden werden. Der so erhaltene Schwefelphosphor ist citronengelb und halbdurchsichtig; in siedendem Wasser geschmolzen und dann erkaltet, nimmt er ein körniges oder warziges Ansehen und eine gewisse Härte an. Reibt man ihn aber dann auf's Neue, so erhält er sofort seinen ursprünglichen Zustand wieder. Bei gewöhnlicher Temperatur und unter Einfluss des zerstreuten Lichtes mit Wasser oder Lackmustinctur einige Tage in Berührung gebracht, zeigt er keine merkliche Veränderung. Erhöht man aber die Temperatur einige Zeit auf 80° oder bis zum Sieden, so trübt sich das Wasser und die Lackmustinctur wird entfärbt, während ein hepatischer Geruch sich entwickelt *).

*) Die Farbe des Lackmus kann in diesem Falle so wie bei Anwendung von Wasserstoffpolysulfuret wieder hergestellt werden

Dieselben Wirkungen erzeugen sich unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen, nur ist dann mehr Zeit erforderlich. Wenn man andrerseits auf den Schwefelphosphor verdünnte Salzsäure und dann Polysulfuret, oder wenn man direct fertigen Wasserstoffschwefel bringt, so wird er flüssig und färbt sich gewöhnlich gelb oder grün, je nach der absorbirten Menge des Polysulfuretes. Nach einiger Zeit nimmt der Schwefelphosphor seine ursprüngliche Beschaffenheit wieder an, diess erfolgt augenblicklich nach dem Zusatze von Ammoniak, wobei die vorhin angegebenen Erscheinungen meist noch deutlicher eintreten. Diese Umstände machen es sehr wahrscheinlich, dass mehrere der Schwefelphosphorverbindungen, die zur Bestimmung des Schmelzpunctes vom Schwefelphosphor gedient haben, sich unter den angegebenen Verhältnissen befanden und folglich schmelzbarer waren als reine Verbindungen von Phosphor und Schwefel in den Verhältnissen, in welchen man sie zusammengebracht hatte. Ein so viel als möglich trocken bereiteter Schwefelphosphor entfärbte die Lackmustinctur ebenfalls. Die Anschwellung, welche ein auf diese Weise bereiteter Schwefelphosphor beim Eintauchen in Wasser erleidet, könnte vielleicht der freiwilligen Zersetzung des bei seiner Bildung erzeugten Wasserstoffschwefels zugeschrieben werden. Die leichte Zersetzbarkeit des Wasserstoffschwefels bei höherer Temperatur scheint dieser Annahme zu widersprechen. Man müsste daher annehmen, dass die Verbindung mit einem andern Körper ihm grössere Stabilität ertheile und selbst die Bildung desselben in höherer Temperatur möglich mache.

VIII.

Ueber ein verbessertes Verfahren, vergoldete Gegenstände zu färben.

(Aus den Verhandlungen des Vereines zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 1838. Dritte Lieferung.)

Der Verein fand sich veranlasst, vor einiger Zeit von Hrn.

---

durch Salpetersäure oder ein Alkali, ja sie erscheint nach einiger Zeit in Folge der freiwilligen Zersetzung des Wasserstoffschwefels von selbst wieder. Letzterer scheint also eine farblose Verbindung mit dem Lackmus zu bilden, die wie das Polysulfuret selbst durch gewisse Säuren stabiler gemacht wird, während die Alkalien und mehrere Sauerstoffsäuren sie leicht zerstören, indem sie das Sulfuret darin zersetzen.

Lemercier in Paris eine Composition, unter dem Namen *couleur à bijoux*, nebst Gebrauchsanweisung anzukaufen. Dieselbe soll sowohl bei echten Goldwaaren als auch Behufs Färbung unechter vergoldeter anwendbar sein. Das Pfund dieser Farbe nebst dazu gehöriger Säure kostete $1\frac{1}{2}$ Franc. Eine von der Abtheilung für Chemie und Physik veranstaltete Prüfung ergab, dass die Composition aus 2 Theilen Salpeter, 1 Theil Kochsalz und 1 Theil Alaun bestand, und dass die beigegebene Säure rohe Salzsäure von 1,16 spec. Gew. war.

Der Verkäufer giebt folgende Gebrauchsanweisung: Man lässt 1 Pfund der Farbe in 5 Loth Flusswasser aufweichen; bringt sie in einem Schmelztiegel über Feuer. Sobald dieselbe im Schmelztiegel steigt, setzt man 6 Quentchen der Säure hinzu und hierauf die zu färbenden Bijouterien, lässt letztere 3 Minuten lang darin und rührt stets um. Darauf nimmt man dieselben heraus und begiesst sie mit ein wenig heissem Wasser, spült sie ab und bringt sie von Neuem in die Farbe. Man wiederholt das Abspülen von Minute zu Minute und fährt in gewöhnlicher Weise fort. Man darf die Farbe niemals auf der Waare auftrocknen lassen, desgleichen ist es nöthig, vor und nach der Operation zum Abbeizen nur Schwefelsäure zu gebrauchen.

Hr. Hossauer hat die Güte gehabt, die Farbe des Lemercier im Vergleich mit der hier gewöhnlichen zu prüfen. Die Resultate waren sehr erwünscht; die vergoldeten Waaren färbten sich nicht allein leicht und schön, sondern es war auch möglich, mehrere Stücke zugleich zu färben, welchen erheblichen Vortheil die zeither hier übliche Methode des Färbens nicht gewährt. Auch greift die Farbe des Lemercier das Gold nicht so stark an als die hier gewöhnliche Farbe. Um zu prüfen, ob eine nach der oben mitgetheilten Analyse zusammengesetzte Farbe dieselbe Wirkung habe als die Pariser, wurden gleichfalls Versuche angestellt, welche dasselbe Resultat ergaben.

Man hat sich zwar längst derselben Ingredienzien zum Färben von vergoldetem Silber und Kupfer bedient, aber ohne Zusatz von Salzsäure. Man lässt Salpeter, Alaun und Salz im Feuer schmelzen, taucht die zu färbenden Gegenstände ein, zieht sie mit Farbe bedeckt heraus und lässt sie über Kohlen heiss werden. Allein es muss jeder noch so kleine Gegenstand einzeln behandelt werden. Wendet man aber, nach Lemercier, Säure

an, welche nach vorstehender Gebrauchsanweisung der kochenden Farbe hinzugesetzt wird, so kann man eine grosse Menge von Bijouterien auf einmal färben, indem man sie am zweckmässigsten auf einen Draht aufreiht. Man spart hierdurch Zeit und entgeht dem Verlust, welcher durch zu starkes oder ungleichmässiges Erwärmen über Kohlenfeuer stattfindet, und ist zugleich sicher, dass alle Gegenstände an allen Stellen einen gleichen Farbeton erhalten. Dass dieser erwünschte Erfolg nur in dem Zusatz von Säure liegt, ist dadurch festgestellt worden, dass man der hier gebräuchlichen Farbe die vorgeschriebene Menge Salzsäure zusetzte und hierdurch dieselben schönen Resultate gewann als mit der Farbe des Lemercier.

IX.

Chemische Notizen.

Von

Dr. WILIBALD ARTUS.

1) Bemerkungen über das Decoctum hydrargyri.

Veranlasst durch mehrere ärztliche Versuche, die hinsichtlich der Wirkung des *Decoct. hydrargyri* angestellt wurden und von Neuem die anthelmintische Wirkung dieses schon fast veralteten Mittels darthaten, bemühte ich mich, obwohl frühere und spätere Untersuchungen der Chemiker zur Auffindung des Quecksilbers in diesem Präparate fruchtlos waren, das Quecksilber durch die gewöhnlichen Reagentien aufzufinden, jedoch alle diese verhielten sich indifferent und veranlassten nicht die mindesten Erscheinungen, welche auf die Gegenwart von Quecksilber hätten hindeuten können, was auch erklärbar ist, da das Wasser für sich das Quecksilber nicht zu oxydiren vermag; es lässt sich aber voraussehen, dass Quecksilber im nicht oxydirten Zustande in dem *Decocto hydrargyri* enthalten sein muss, denn sonst würde sich das Präparat als Medicament ganz indifferent verhalten. A. Wiggers *) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass das Quecksilber wie jeder andere flüchtige flüssige Körper seiner, wenn auch geringen, Tension gemäss

*) Ann. der Pharm. von Liebig. Bd. XXII. H. 3. S. 327—328.

bei jedem Grad über 0 Gasform annehmen kann, was auch der Apotheker Stikel durch seine Versuche dargethan hat. (Vgl. dessen gekrönte Preisschrift über die Verdampfbarkeit des Quecksilbers.)

Da nun alle Gase von dem Wasser mehr oder minder absorbirt werden, so war vorauszusehen, dass auch das Quecksilbergas von dieser Eigenschaft keine Ausnahme machen werde.

Um daher das Quecksilber als Metall in seinem gasförmigen Zustande in dem *Decocto hydrargyri* nachzuweisen, kochte ich 1 Pfund Quecksilber 5 Tage hindurch jeden Tag ununterbrochen 2 Stunden lang mit 3 Pfund Wasser, hierauf wurde dasselbe von dem Quecksilber abgegossen und auf Quecksilber dadurch geprüft, dass mehrere Glasstäbchen, mit feingeschlagenem Gold umzogen, in das Wasser gebracht wurden; das Gefäss ward gut bedeckt in ein Zimmer gestellt, wo die Temperatur von 7 bis 14° R. wechselte, wodurch schon nach kurzer Zeit die gelbe Farbe des Goldes in Weiss verwandelt wurde; es hatte sich demnach das in dem Wasser als Gas aufgelöste Quecksilber mit dem Golde amalgamirt.

Ferner befolgte ich das bereits von A. Wiggers angegebene Verfahren mit der Abänderung, dass ich, um das Verflüchtigen des Quecksilbers aus dem Wasser möglichst zu vermeiden, sogleich das *Decoctum hydrargyri* mit Salpetersäure vermischte und dann diese Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirte; von der so concentrirten Flüssigkeit wurde ein Theil mit Schwefelwasserstoffwasser, ein andrer Theil mit Zinnchlorür vermischt, wodurch Reactionen eintraten, die die Anwesenheit des Quecksilbers deutlich bewiesen.

Man würde demnach mit Recht das fast schon obsolet gewordene Arzneimittel in solchen Fällen wieder anwenden können, wo das Quecksilber in geringen Dosen indicirt ist.

2) *Ueber die Anwendung der Kohle zur Reinigung des kohlensauren Kali's von Kieselerde.*

Nachstehendes Verfahren liefert mit geringem Kostenaufwande und auf sehr einfache Weise ein von Kieselsäure freies einfach-kohlensaures Kali.

Ich übergiesse die Potasche mit dem gleichen Gewichte kaltem Wasser und lasse die Mischung unter öfterem Umrühren

36 Stunden stehen, wobei bekanntlich die der Potasche noch anhängenden fremden Salze zum grössten Theil ungelöst zurückbleiben. Hierauf giesse ich die Flüssigkeit von dem Rückstand langsam ab und setze auf 1 Pfund angewandte Potasche 6 bis 8 Loth frisch geglühte Holzkohle, rühre hierauf die Masse gut um und lasse die Kohle 24 Stunden mit der Lösung in Berührung, hierauf wird die Lösung filtrirt und zur Trockne verdampft. Das nach dem angegebenen Verfahren dargestellte kohlensaure Kali wurde mehrfach untersucht und von Kieselerde frei befunden.

3) *Vorschlag zur Anwendung der Blüthen von Epilobium rivulare, parviflorum und hirsutum als Reagens zur Entdeckung der freien Alkalien.*

Der Studiosus pharm. Carl Hergt aus Pösnek fand im Verlauf der angestellten chemischen Untersuchungen in meinem Laboratorio, dass durch die frischen Blüthen obengenannter Pflanzen, wenn sie mit destillirtem Wasser behandelt worden, von letzterem ein blass rosenrothes Pigment aufgelöst wird, welches auf Zusatz höchst verdünnter Schwefelsäure noch intensiver gefärbt wird. Wird mit diesem Pigment wiederholt Papier getränkt, so erhält man nach dem Trocknen ein sehr schön rosenrothes Papier, welches mit Flüssigkeiten, die freies Alkali enthalten, zusammengebracht, augenblicklich schön smaragdgrün gefärbt wird.

Ich habe diesen Gegenstand selbst geprüft und habe mich überzeugt, dass das Pigment zur Entdeckung der freien Alkalien noch weit empfindlicher ist als das gelb gefärbte Curcumapapier, und vielleicht liesse sich das Pigment auch zur Darstellung von Lackfarben und in der Färberei anwenden, eine Untersuchung, die ich diesem Journale im Laufe des nächsten Jahres zu liefern verspreche, wenn ich wieder Gelegenheit haben werde, frische Blüthen zu erhalten.

X.

Analyse des Rhodiumchloridnatriums, und über eine neue Rhodiumverbindung.

Von

EDUARD BIEWEND

zu Clausthal.

Die hier folgende Analyse wurde mit dem gut gereinigten schön krystallisirten Doppelchloride angestellt; es ist dabei zwar nicht auf höchste Genauigkeit gesehen worden, weil der anfängliche Zweck der Analyse diess nicht forderte; ich halte es indessen der Mühe werth, die erhaltnen Resultate mitzutheilen, weil dieselben von den Angaben von Berzelius gänzlich verschieden sind.

1. Analyse des Rhodiumchloridnatriums.

a. Bestimmung des Wassergehaltes.

Der Wassergehalt wurde in derselben Röhre bestimmt, in welcher die Zerlegung des Rhodiumchloridnatriums vorgenommen werden sollte. 0,304 Gr. des Körpers verloren beim Erhitzen mit einer Spirituslampe, welches so lange fortgesetzt wurde, als noch Wasser austrat, 0,059 Gr. oder 19,4 p.C. Wasser.

b. Zersetzung durch Wasserstoff, Chlorbestimmung.

Nun wurde die das entwässerte Rhodiumchloridnatrium enthaltende Röhre mit einem Wasserstoffgasentwicklungs-Apparat in Verbindung gebracht, Wasserstoff hindurchgeleitet und die Röhre zum Rothglühen erhitzt, bis keine Dämpfe von Chlorwasserstoff sich an der Röhrenmündung mehr zeigten. Der sich entwickelnde Chlorwasserstoff wurde nur unvollkommen aufgefangen, indem die Mündung der Röhre in einen Glascylinder, auf dessen Boden sich Wasser befand, nicht tief hineinragte *).

Der im Wasserstoffgase erkaltete Rückstand wog nur noch 0,167 Gr.; es waren also 0,078 Gr. oder 25,657 p.C. Chlor verloren gegangen.

c. Bestimmung des Chlors im Rückstande.

Der 0,167 Grm. wiegende Rückstand musste aus metalli-

*) Diese Flüssigkeit gab, nach der Operation mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, 0,296 Chlorsilber = 0,073 Gr. Chlor.

schem Rhodium und Chlornatrium bestehen; er wurde von der Röhre losgemacht, in einer Porcellanschale mit Wasser gerieben und ausgesüsst. Die erhaltenen chlornatriumhaltigen Flüssigkeiten, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gaben 0,094 Gr. geschmolznes Chlorsilber = 0,2386 Chlor = 0,040 Chlornatrium oder 13,16 p.C.

Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

0,059	Gr.	Wasser
0,078	„	Chlor (zum Rhodium gehörig)
0,024	„	Chlor }
0,016	„	Natrium }
0,127	„	(Verlust) Rhodium
0,304	Gr.	krystallisirtes Rhodiumchloridnatrium.

Oder in 100 Theilen:

	Nach der Analyse:			Berechnet:	
	19,40	Wasser	19 Aq.	19,4	Wasser
67,44 {	25,66	Chlor	13 Chl.	26,0	Chlor
	41,78	Rhodium	7 Rh.	41,3	Rhodium
13,16 {	7,90	Chlor	4 Chl.	8,0	Chlor
	5,26	Natrium	2 Na.	5,3	Natrium
	100,00.			100,0.	

Die Formel für das Rhodiumchloridnatrium ist dieser Analyse zufolge also: $Na_2\ Cl_4 + Rh_7\ Cl_{13} + 19Aq.$

Die in Berzelius's Lehrbuch der Chemie, neueste Aufl., Bd. 4. S. 655, angegebene Formel ist:

$3Na\,Cl + RCl_3 + 18\dot{H}$, die, auf Procente berechnet, in Uebereinstimmung mit der am angegebenen Orte angeführten Bemerkung, dass das Chlornatrium und das Chlorrhodium dieser Doppelchloridverbindung beide gleich viel Chlor enthalten sollen, giebt:

	30,00	Wasser
38,12 {	19,24	Chlor
	18,88	Rhodium
31,88 {	19,24	Chlor
	12,64	Natrium
	100,00	krystallisirtes Rhodiumchloridnatrium,

welche Zusammensetzung von der durch obige Analyse gefundenen gänzlich abweicht.

2. *Ueber eine neue Rhodiumverbindung.*

Wenn man Rhodiumchloridnatrium in Alkohol von etwa 0,833 spec. Gew. in der Wärme auflöst und eine Zeit lang damit sieden lässt, so bildet sich ein den Aetherplatinchloridverbindungen analoger Körper, *Aetherrhodiumchloridnatrium*, welches beim Erkalten der gehörig concentrirten alkoholischen Flüssigkeit in schön dunkelzinnoberrothen spiessigen Krystallen anschiesst.

Diese Krystalle werden beim Erhitzen im Platintiegel mit Zischen zersetzt, sie sind leicht löslich in Alkohol und lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur etwa in ihrem gleichen Gewichte Wasser mit dunkelkirschrother Farbe auf. Aus dieser Lösung in Wasser krystallisirt beim Verdunsten an der Luft das Aetherrhodiumchloridnatrium in deutlichen, fast schwarzen glänzenden Rhomboëdern.

Eine nähere Beschreibung dieser neuen Verbindung wie eine Analyse derselben mitzutheilen, muss ich mir noch vorbehalten, da ich bis jetzt nicht die dazu nöthige Quantität der Substanz besass.

XI.

Literarische Nachweisungen.

Annal. de Pharm. von Wöhler und Liebig. Aug. 1838.

Ueber die Zuckersäure, von M. C. J. Thaulow.
(Von dieser wichtigen Arbeit wird in einem der folgenden Hefte ausführlich die Rede sein.)

Ueber die Darstellung der Knallsäure. Von Dr. H. Fehling.
(Die nach E. Davy's Methode dargestellte angeblich reine Knallsäure ist saures knallsaures Zinkoxyd.)

Ueber die Constitution der knallsauren Salze. Von J. Liebig.

Organisch-chemische Untersuchungen. Von J. Dumas. (Formomethylal. Dichtigkeit des Dampfes der Essigsäure. Ueber das Orcin, über Cadet's rauchende Flüssigkeit (Alkarsin). Nelkensäure, nach Dumas: C_{20} H_{24} O_5.)

Ueber die Zusammensetzung der Nelkensäure. Von E. Böckmann.
(Das Resultat von dem vorhergehenden etwas abweichend.)

Notiz über die Analyse der Rothgültigerze. Von F. Wöhler.

Ueber die Constitution der Sauerstoffsalze. Von Th. Clark. (Uebersetzung.)

Ueber die Zusammensetzung des Blasenoxydes (Cystik-Oxyd). Von Thaulow. (Es enthält Schwefel.)

Notizen über Bereitung des Amygdalins, Kosten desselben etc. Specifisches Gewicht des Baldrianätherdampfes von Otto, Sinapin, Construction von Schmelzöfen u. Gebrauch von Coaks u. s. w.

XII.

Ueber den Essiggeist und einige davon abgeleitete Verbindungen.

Von

ROBERT KANE.

(Aus dem Englischen.) *)

Eine grosse Menge von Arbeiten ist von verschiedenen Chemikern dem Essiggeiste gewidmet worden, ohne indessen genügende Resultate über die wahre Natur desselben zu liefern. Ungeachtet der Untersuchungen von Chenevix, Macaire, Matteucci und mehreren Anderen sind die kürzlich von Liebig und Dumas gemachten Bestimmungen der Zusammensetzung dieses Körpers die einzigen numerischen Facta, in deren Besitz sich die Chemiker befinden.

Es ist bekannt, dass sich der Essiggeist bildet, wenn ein essigsaures Salz mit kräftiger Basis der Rothglühhitze ausgesetzt wird; die Essigsäure zerfällt dabei in Kohlensäure und diese entzündliche Flüssigkeit; gleicherweise wenn Dämpfe von verdünnter Essigsäure durch eine mit groben Kohlenstücken angefüllte Röhre, die bis zur Dunkelrothgluth erhitzt worden ist, geleitet werden.

Seine procentische Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	62,5
Wasserstoff	10,2
Sauerstoff	27,3
	100,0.

Seine Formel $C_3 H_6 O$ **).

Das specifische Gewicht des Dampfes des Essiggeistes ist 2,022, und die Resultate der folgenden Versuche beweisen, dass das Atom des Essiggeistes vier Dampfvolumen entspricht. Um daher die Anzahl der Atome in diesem Körper zu bezeich-

*) Der Titel des Originals ist: *On a series of combinations derived from pyroacetic spirit. By Robert Kane. Dublin, printed by Graisberry. 1838.*

**) Nach Berzelius'schen Atomgewichten. E.

nen, muss die bisher angenommene Formel verdoppelt und $C_6 H_{12} O_2$ als die Bezeichnung des Atoms betrachtet werden.

Es wird dazu dienen, eine klarere Einsicht in den Zusammenhang der folgenden Substanzen zu gewähren und Wiederholungen bei ihrer Beschreibung vorzubeugen, wenn wir zunächst eine allgemeine Uebersicht der Resultate geben und die Namen, durch welche diese Verbindungen bezeichnet werden sollen, aufführen.

Durch den Verlust von successiven Antheilen seines Sauerstoffs und Wasserstoffs, in der Form von Wasser, erhält man aus dem Essiggeist Körper, welche die Zusammensetzung von $C_6 H_{10} O$ und $C_6 H_8$ haben. Durch Reactionen, welche später beschrieben werden sollen, erhält man daraus Körper, welche die Zusammensetzung $C_6 H_{10} Cl$ und $C_6 H_{10} J$ haben. Der Körper $C_6 H_{10} O$ vereinigt sich mit Säuren, sowohl mit Phosphorsäure als auch Schwefelsäure, und bildet damit Verbindungen, welche die Eigenschaften von Säuren besitzen und wohl charakterisirte Salze hervorbringen; ihre genaue Zusammensetzung werde ich später angeben. In allen diesen Reactionen ist es sehr deutlich, dass der Essiggeist denselben allgemeinen Gesetzen folgt wie der Holzgeist und der gewöhnliche Alkohol, und da es zwei theoretische Ansichten über die Natur des gewöhnlichen Aethers giebt, so können auch zwei Ansichten über die Natur dieser neuen Körper aufgestellt werden. Aber während ich die Möglichkeit einer Erklärung vielleicht für alle Erscheinungen durch jede dieser Hypothesen zugestehe, so scheint es mir doch am meisten mit den allgemeinen Erscheinungen der Wissenschaft übereinzustimmen, wenn man den gewöhnlichen Aether als Aethyloxyd betrachtet, und so werde ich in dieser Abhandlung die entsprechende Ansicht für die Verbindungen annehmen, welche ich jetzt beschreiben werde. Da die Namen *Acetone* und Essiggeist (*Pyroacetic Spirit*) nicht auf die Natur, sondern nur auf die verschiedene Quelle, aus denen dieser Körper erhalten werden kann, Bezug haben, so ist es nöthig, ihnen einen Namen zu substituiren, welcher die Grundlage einer Reihe sein kann, der jedoch keinen Zusammenhang mit einer andern Substanz anzeigt, welcher, wenn er wirklich stattfindet, doch in der That nur zufällig ist.

Der Name *Mesit* wurde von Reichenbach einer Flüssigkeit beigelegt, welche er unter den Producten der zerstörenden Destillation antraf und welche er für Essiggeist hielt. Ohne dabei urtheilen zu wollen, ob seine Flüssigkeit dieses war oder nicht, werde ich diese Benennung annehmen, und ich schlage für den Essiggeist den Namen Mesitalkohol vor. (*Mesitic Alkohol.*)

Wir erhalten auf diese Art:

$C_6\ H_8$ Mesitylen.

$C_6\ H_{10}\ O = C_6\ H_8 + H_2\ O$ Mesitäther;
erstes Hydrat vom Mesitylen.

$C_6\ H_{10}\ Cl_2 = C_6\ H_8 + H_2\ Cl_2$ chlorwasserstoffsaur. Mesitylen.

$C_6\ H_{10}\ J_2 = C_6\ H_8 + H_2\ J_2$ jodwasserstoffsaur. Mesitylen.

$C_6\ H_{12}\ O_2 = C_6\ H_8 + H_4\ O_2$ Mesitalkohol;
zweites Hydrat vom Mesitylen.

$C_6\ H_{10}\ O + SO_3$ schwefelsaurer Mesitäther.

$C_6\ H_{10}\ O + 2SO_3$ zweifach-schwefelsaurer Mesitäther.

$C_6\ H_{10}\ O + P_2\ O_5$ phosphorsaurer Mesitäther;

oder, wenn man ein dem Aethyl analoges Radical annimmt, Mesityl genannt, so haben wir:

$C_6\ H_{10}\ O$ Mesityloxyd.

$C_6\ H_{10}\ Cl_2$ Mesitylchlorid.

$C_6\ H_{10}\ O + SO_3$ schwefelsaures Mesityloxyd.

$C_6\ H_{10}\ O + H_2\ O$ Mesityloxydhydrat, Mesitalkohol.

I. *Ueber das Mesitylen.*

Wenn concentrirte Schwefelsäure mit Mesitalkohol gemischt wird, so entwickelt sich eine beträchtliche Hitze und die Flüssigkeit wird dunkelbraun; ist die Menge der Schwefelsäure bedeutend, so erzeugt sich viel schweflige Säure. Die Producte dieser Reaction sind complicirt und wechseln nach dem Verhältniss der angewandten Materialien: Es befinden sich darunter Mesitylen, Mesitäther und eine eigenthümliche feste, wachsartige Substanz.

Um Mesitylen zu bereiten, mischt man zwei Volumina von reinem Mesitalkohol mit einem Volumen Schwefelsäure. Das Gemisch wird in einer Glasretorte destillirt. Wenn man die

Hitze sorgfältig mässigt, so findet bis gegen das Ende der Operation nur ein unbedeutendes Schäumen statt. Es geht eine wässrige Flüssigkeit über, geschwängert mit schwefliger Säure, und ein gelbliches Oel, welches auf der Oberfläche schwimmt. Dieses beträgt ungefähr ein Viertel des angewandten Mesitalkohols. Es wird abgegossen und gewaschen, um es von schwefliger Säure zu befreien. Sodann wird es zuerst in einem Wasserbade destillirt, wodurch es von einer kleinen Menge Mesitalkohol befreit wird, welcher demselben anhängt. Das Wasserbad wird hierauf entfernt und das Mesitylen rein überdestillirt. Die Destillation darf nicht zu weit getrieben werden, da in der Retorte eine Quantität einer Substanz zurückbleibt, welche, obgleich weniger flüchtig, doch die letzten Portionen des destillirten Mesitylens verunreinigt. Das Product lässt man vierundzwanzig Stunden über wohl getrocknetem Chlorcalcium stehen, giesst es ab und destillirt es von Neuem, wodurch es rein erhalten wird.

Das reine Mesitylen ist farblos, sehr leicht, kocht ungefähr bei 276° F. und besitzt einen geringen Knoblauchgeruch, welcher für dasselbe sehr charakteristisch ist. Es brennt mit weisser leuchtender Flamme und setzt dabei viel Russ ab. Alkalien verändern es nicht. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlor giebt es Producte, welche später untersucht werden sollen.

Um die Zusammensetzung des Mesitylens zu bestimmen, wurden folgende Analysen angestellt:

I. 0,220 Grm. der Substanz gaben:
0,206 Wasser
0,717 Kohlensäure.

II. 0,329 Grm. gaben:
0,315 Wasser
1,054 Kohlensäure.

III. 0,248 Grm. gaben:
0,236 Wasser
0,788 Kohlensäure.

Diese Analysen geben:

	I.	II.	III.
Kohle	90,14	88,59	90,08
Wasserstoff	10,39	10,29	10,55
	100,53	98,88	100,63.

Daraus ergiebt sich die Zusammensetzung:

$$C_6 = 90{,}19$$
$$H_8 = 9{,}81$$
$$100{,}00.$$

Dieser Körper bildet sich also durch Abscheidung zweier Atome Wasser von dem Mesitalkohol $C_6\ H_{12}\ O_2 - H_4\ O_2 = C_6\ H_8$. In der Mesitreihe nimmt er dieselbe Stelle ein, wie in der Alkoholreihe das ölbildende Gas.

II. *Mesitäther. — Mesityloxyd.*

Diese Substanz wird bei der ersten Einwirkung der Schwefelsäure auf den Mesitalkohol gebildet. Wenn jedoch das Gemisch erhitzt wird, so zerstört der vorherrschende Einfluss der Schwefelsäure dieselbe wieder, indem diese ihr allen Sauerstoff als Wasser entzieht und sie in Mesitylen umwandelt. Es werden gleiche Volumina Schwefelsäure und Mesitalkohol vermischt und das Gefäss, welches die Mischung enthält, in kaltes Wasser getaucht, um so viel als möglich die dabei entstehende Temperaturerhöhung und Entwickelung der schwefligen Säure zu hindern. Wenn die dunkelbraune Mischung völlig kalt geworden ist, so wird sie mit dem doppelten Volumen Wasser vermischt und einige Zeit sich selbst überlassen. Nach und nach setzt sich auf der Oberfläche eine dickliche Flüssigkeit ab, welche mit der Pipette abgenommen und durch Destillation über etwas Kalk gereinigt wird.

Diese Masse kann durch Destillation in mehrere Antheile von verschiedenem Kochpunct zerlegt werden. Sie besteht meistens aus Mesitylen, enthält ferner eine Quantität der zuvor erwähnten wachsähnlichen Materie und eine Quantität einer Substanz, die flüchtiger ist als Mesitylen. Es ist diess Mesitäther. Durch dieses Verfahren kann derselbe nur in äusserst geringer Menge abgeschieden und mit Schwierigkeit rein erhalten werden. Der beste Weg, ihn sich zu verschaffen, soll sogleich beschrieben werden.

Im nächsten Abschnitt werde ich ein Verfahren angeben, um leicht unreines Mesitylchlorid in hinreichender Quantität darzustellen. Dieses wird in Alkohol aufgelöst und zu der Auflösung eine alkoholische Lösung von kaustischem Kali gesetzt, bis das Ganze stark alkalisch wird; die Flüssigkeit wird dabei erwärmt. Werden nun sechs bis acht Volumina Wasser hinzugesetzt, so scheidet sich eine grosse Quantität einer gelben, öligen Masse aus, und die Flüssigkeit enthält aufgelöstes Chlorkalium. Dieses Oel wird auf geglühtes Chlorcalcium gegossen, um es zu trocknen, sodann wird es durch Destillation rectificirt, um es von etwas anhängendem Mesitäther zu befreien, welcher zuerst übergeht, und eine Spur von Mesitylen zu entfernen, welches das am wenigsten Flüchtige von Allen ist. Die Reaction, durch welche der Körper gebildet wird, ist leicht einzusehen. Das Chlor geht von dem Mesityl zu dem Kalium über und der Sauerstoff des Kali's tritt an seine Stelle.

Der auf diese Weise erhaltene und gereinigte Mesitäther ist durchsichtig, sehr flüssig und farblos, von aromatischem Geruch, welcher sich mit dem des Pfeffermünzöls vergleichen lässt. Er brennt mit stark leuchtender, aber ein wenig russender Flamme. Er kocht ungefähr bei 248° F. Seine Verbindungen mit Säuren werde ich nachher beschreiben. Seine Zusammensetzung wurde durch folgende Analysen bestimmt:

I. 0,610 Grm. Substanz gaben:
0,582 Wasser
1,628 Kohlensäure.

II. 433 Grm. Substanz gaben:
0,410 Wasser
1,139 Kohlensäure;

diess giebt:

	I.	II.
Kohle	73,60	72,72
Wasserstoff	10,59	10,52
Sauerstoff	15,81	16,76
	100,00	100,00.

Die Formel $C_6\ H_{10}\ O$ giebt:

C_6	73,88
H_{10}	10,05
O	16,07
	100,00

welches offenbar seine Zusammensetzung ist.

III. *Mesitylchlorid.*

Die Darstellung dieses Körpers in einer zur Analyse genügenden Reinheit ist ausserordentlich schwer. Wenn flüssige Salzsäure mit Mesitalkohol vermischt wird, so nimmt das Gemenge eine dunkelbraune Farbe an; aber durch Destillation wird der Mesitalkohol fast ganz unverändert abgeschieden. Wird ein Strom von Salzsäure in Mesitalkohol geleitet, so wird sie sehr begierig und in bedeutender Quantität absorbirt. Die Auflösung wird dunkelbraun, sehr sauer und dick. Der Gasstrom muss mehrere Tage unterhalten werden, um zwei Unzen Mesitalkohol zu zerlegen.

Wenn die dunkle, schwere Flüssigkeit, welche man so gewonnen hat, mit Wasser vermischt wird, in welchem sie zu Boden sinkt, so wird eine grosse Quantität freier Salzsäure ausgeschieden. Die so erhaltene Flüssigkeit wird mit etwas Bleiglätte und sodann mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium digerirt, und stellt dann unreines Mesitylchlorid dar. Es sinkt in Wasser rasch unter; ist stets dunkel gefärbt; frisch bereitet, verändert es Lackmuspapier nicht, aber wird es nur eine Nacht aufbewahrt, so wird es so sauer, dass es starke Dämpfe von Salzsäure aushaucht. Wird es erhitzt, so schäumt es auf, was ebenfalls vom Entweichen von Salzsäure herrührt. Wird es destillirt, so wird eine grosse Menge Salzsäure frei und das Destillat schwimmt auf dem Wasser, was durch eine Quantität Mesitylen und Mesitäther, die es enthält, herbeigeführt wird. Es ist also unmöglich, diesen Körper durch Destillation zu reinigen.

Die auf diese Weise erhaltene Substanz wurde sehr oft der Analyse unterworfen, aber in keinem Falle ein befriedigendes Resultat erhalten. Die procentische Zusammensetzung einiger untersuchten Proben ist hier angeführt, damit man die Art und Weise der Reaction, durch welche dieser Körper entsteht, besser einsehen könne. Die quantitative Bestimmung des Chlors geschah in der gewohnten Art, indem der Dampf des Körpers über rothglühenden Kalk geleitet wurde.

		I.	II.	III.	
Kohle	=	55,9	64,5	59,9	100.
Wasserstoff	=	8,5	9,3	8,6	
Sauerstoff	=	10,2	12,1	10,5	
Chlor	=	25,4	14,1	21,0	

Wenn man diese Resultate berechnet, so sieht man, dass die analysirten Flüssigkeiten Gemenge von Mesitylchlorid, Mesityloxyd und Mesitalkohol waren. Ich machte von dieser unreinen Substanz Gebrauch, um den Mesitäther durch die Einwirkung des kaustischen Kali's zu bereiten.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Mesitalkohol kann reines Mesitylchlorid erhalten werden. Zu dem Ende wird Phosphorchlorid mit Mesitalkohol gemischt, wobei, wenn dieser nicht vollkommen wasserfrei ist, eine lebhafte Reaction erfolgt; Wasser wird darauf nach und nach in Tropfen hinzugesetzt. Das Aufbrausen, welches dabei entsteht, wird gemässigt, indem man das Gefäss in kaltes Wasser taucht. Ist ungefähr das doppelte Gewicht an Phosphorchlorid zum Mesitalkohol gebracht worden, so setzt man ungefähr drei bis vier Volumina Wasser hinzu. Es scheidet sich dabei ein schweres, schwachgefärbtes Fluidum ab, welches mit wenig Wasser gewaschen und dann auf frisch geschmolzenes Chlorcalcium gegossen wird. Da es das Chlorcalcium nicht auflöst, so kann es analysirt werden, ohne vorher der Destillation unterworfen zu sein, wodurch es in der That grösstentheils zerstört wird, indem es in Salzsäure und Mesitylen zerfällt. Ungeachtet der Sorgfalt, welche ich bei der Bereitung dieses Körpers anwandte, ist es dennoch schwer, ein Product zu erhalten, welches völlig frei von Mesitalkohol und Aether ist.

Nur bei einer Analyse habe ich ein Resultat erhalten, welches mit der Theorie übereinstimmt, daher führe ich nur diese an.

A. 0,483 Grm. gaben:

0,294 Wasser
0,826 Kohlensäure.

Daraus ergiebt sich:

Kohlenstoff	=	47,27
Wasserstoff	=	6,67.

B. 0,673 gaben 1,252 Silberchlorid, entsprechend 45,88 Chlor.

Die Formel $C_6 H_{10} Cl_2$ giebt:

C_6	=	47,66
H_{10}	=	6,49
Cl_2	=	45,85
		100,00.

Es leuchtet ein, dass der Körper in dem Zustande, in welchem er analysirt wurde, völlig reines Mesitylchlorid war.

IV. *Mesityljodid.*

Wenn Jod, Phosphor und Mesitalkohol eben so behandelt werden, wie wenn man mit gewöhnlichem Alkohol Hydriodäther bereiten will, so findet die Reaction in der Retorte statt, ohne dass sich die geringste Menge von Kohle dabei ausschiede. Ungeheure Quantitäten von Jodwasserstoff werden erzeugt, und die übergehende Flüssigkeit ist sehr schwer, von etwas Jod dunkel gefärbt und besitzt einen Geruch, der beinahe dem Jodwasserstoffäther gleicht. Das Residuum in der Retorte ist schwach gefärbt; diess rührt von einer geringen Quantität einer gelben Substanz her, welche darin enthalten ist und welche sich in Flittern, ähnlich dem Bleijodid, niederschlägt. Beim Erkalten erstarrt die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit zu seidenglänzenden krystallinischen Nadeln. Das Destillat, welches mit Wasser gewaschen wird, um die anhängende Jodwasserstoffsäure zu entfernen, wird noch durch etwas Jod gefärbt, von dem man es durch ein wenig Kalilauge befreien kann. Sehr bald indessen wird es wiederum gefärbt, Jod scheidet sich zuerst aus, sodann Kohle und zuletzt entweicht Jodwasserstoffsäure. Diese Veränderung tritt ungemein schnell ein, mag das Mesityljodid mit Wasser in Berührung sein oder nicht. Jedenfalls ist das Product sehr unrein. Ich habe sehr viele Proben analysirt, welche zu verschiedenen Zeiten bereitet worden waren. Niemals erhielt ich dasselbe Resultat; stets waren Quantitäten von Mesitalkohol, Mesitäther und zuweilen auch Mesitylen zugegen; und da das Mesityljodid nicht destillirt werden kann, ohne eine theilweise Zerlegung zu erleiden, so kann es durch Destillation nicht gereinigt werden.

Indem ich eine hiervon verschiedene Methode diesen Körper darzustellen befolgte, habe ich von Zeit zu Zeit Proben dieser Substanz erhalten, die mir Resultate lieferten, welche

sich mehr den theoretischen Zahlen näherten als die, welche bei der durch Destillation bereiteten Flüssigkeit erhalten wurden.

Eine geringe Quantität Jod wurde in eine Röhre gethan, und darauf wurden zwei Volumina Mesitalkohol gegossen, sodann ein Stück Phosphor hineingethan. Die Reaction wurde durch Wärme unterstützt, Wasser hinzugefügt und das Ganze umgeschüttelt. Es scheidet sich dann Mesityljodid aus, welches reiner als das durch Destillation bereitete ist.

Die aus der Theorie abgeleitete Zusammensetzung des Mesityljodids ist:

$$\begin{array}{lcr} C_6 & = & 21,9 \\ H_{10} & = & 2,9 \\ J_2 & = & 75,2 \\ \hline & & 100,0. \end{array}$$

Wird Mesitylchlorid mit einer Auflösung von Schwefelkalium in Alkohol destillirt, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist und eine bedeutende Quantität von unverändertem Chlorid und etwas Mesitäther enthält. Da es jedoch einen äusserst unangenehmen Geruch besitzt und nach und nach Schwefel absetzt, so glaube ich, dass sehr leicht dadurch ein Mesitylsulfuret gebildet werden kann. Die geringe Quantität, welche ich erhalten habe, erlaubt mir nicht, die gehörigen Reinigungsmethoden hier anzuführen.

V. *Verbindungen des Mesitäthers mit Sauerstoffsäuren.*

Wenn Mesitalkohol mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure vermischt wird, so erhitzt sich die Masse sehr stark, wird dunkelbraun, und sehr viel schweflige Säure bildet sich. Wenn das Gemenge sich abgekühlt hat, muss es mit drei bis vier Volumen Wasser verdünnt und durch eine Basis neutralisirt werden. Wenn man dazu die Carbonate von Kalk, Baryt oder Blei anwendet, so erhält man auflösliche Salze, welche ich untersucht habe. War die angewandte Quantität der Schwefelsäure geringer, so werden ähnliche Salze erzeugt, aber die mit der unorganischen Basis verbundene Substanz ist kein Bisulfat, sondern neutrales schwefelsaures Mesityloxyd. Es scheint sogar, dass die Salze des Protosulfats sich am leichtesten bilden, und ich habe sie zuweilen erhalten, als ich grosse Quantitäten Schwefelsäure an-

wendete, um das Bisulfat zu erzeugen. Das neutrale Sulfat werde ich Mesitylschwefelsäure (*Sulphomesitylic Acid*) nennen, und das Bisulfat Mesitylüberschwefelsäure (*Persulpho-mesitylic Acid*).

VI. *Mesitylüberschwefelsaurer Kalk.* (*Persulpho-mesitylate of lime.*)

Dieses Salz bildet, wenn es abgedampft ist, eine zerfliessliche, körnige Masse, mit kleinen Prismen untermischt. Es kann vollkommen getrocknet werden, ohne sich zu schwärzen, und verliert dabei ein Atom Krystallisationswasser. Wird es stark erhitzt, so entzündet es sich, schwärzt sich und lässt nach der Verbrennung einen weissen Rückstand, welcher schwach alkalisch reagirt. Während der Zersetzung wird keine Säure frei.

A. 0,529 des Salzes wurden mit ein wenig Salpetersäure in einem Platintiegel erhitzt, die Zersetzung geht ganz ruhig vor sich und der volkommen weisse Rückstand von schwefelsaurem Kalk betrug 0,373, oder 70,50 %.

B. 0,972 des Salzes gaben:

0,292 Wasser
0,651 Kohlensäure,

oder in Procenten:

Wasserstoff = 3,33
Kohle = 18,52.

Die Formel $2SO_3 + C_6 H_{10} O + 2Ca O + H_2 O$ giebt:

$2SO_3$	=	40,95	70,02 schwefelsaurer Kalk.
$2Ca O$	=	29,07	
C_6	=	18,76	
H_{12}	=	3,06	
O_2	=	8,16	
		100,00.	

Diess ist also offenbar die richtige Formel.

Der mesitylüberschwefelsaure Baryt krystallisirt in kleinen perlfarbenen Platten; wird er erhitzt, so bräunt er sich, brennt und hinterlässt völlig neutralen schwefelsauren Baryt.

0,430 des Salzes gaben 0,337 schwefelsauren Baryt, oder 78,4 %.

Die Formel $2SO_3 + C_6 H_{10} O + 2Ba O + H_2 O$ giebt:

$2SO_3$	=	27,5	} 80,0.
$2Ba O$	=	52,5	
Mesityloxyd	—	16,7	
Wasser	=	3,3	
		100,0.	

Es wurde nicht weiter analysirt.

Das Bleisalz scheint ungemein zerfliesslich und nicht krystallisirbar zu sein. Es wurde nicht analysirt.

VII. *Mesitylschwefelsaurer Kalk.*

Dieses Salz wird gewöhnlich gebildet, wenn die Quantität von Schwefelsäure, die zu dem Mesitalkohol hinzugefügt wird, kleiner ist, als um das vorige Salz zu erzeugen; wenn also zwei Maass Mesitalkohol mit einem Maass Vitriolöl vermischt werden. Ist die Auflösung des Salzes sehr concentrirt, so bildet sich beim Abkühlen eine Masse kleiner Krystalle, welche dem äusseren Ansehen nach nicht sehr verschieden sind von dem mesitylüberschwefelsauren Kalke. Durch die Analyse wird es sogleich von demselben unterschieden.

A. 0,625 des krystallisirten Salzes wurden vorsichtig in einem Platintiegel erhitzt, bis alles Wasser ausgetrieben worden war. Das zurückbleibende Salz war ganz weiss. Die rückständige Masse wog 0,580. Diess beträgt 7,2 % Wasser. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und durch oxalsaures Ammoniak zerlegt. Der oxalsaure Kalk gab 0,244 kohlensauren Kalk, entsprechend 0,1374 Kalk, gleich 23,7 %.

Wenn dieses Salz mit Salpetersäure erhitzt wird, so wird die Zersetzung von einer leichten Explosion begleitet, was daher rührt, dass die Verbrennung die ganze Masse mit einem Mal durchdringt. Es wird dadurch von dem zurückbleibenden schwefelsauren Kalk immer etwas aus dem Schmelztiegel herausgeschleudert. Das Residuum ist demungeachtet völlig neutral, und keine freie Schwefelsäure entweicht. In zwei Versuchen der Art, wobei ein Theil verloren ging, blieben 47 und 53 % schwefelsaurer Kalk zurück.

B. 0,765 des trocknen Salzes gaben:

0,304 Wasser
0,848 Kohlensäure,

entsprechend:

Wasserstoff	=	4,40
Kohle	=	30,29.

Die Formel $SO_3 + C_6 H_{10} O + Ca O$ giebt:

SO_3	=	33,8
Ca O	=	24,1
C_6	=	31,0
H_{10}	=	4,2
O	=	6,9
		100,0.

Die 7,2 % Krystallwasser entsprechen einem Atom. Die Formel für die Krystalle ist daher:

$$SO_3 + C_6 H_{10} O + Ca O + H_2 O.$$

Ein Umstand, durch welchen die beschriebenen Salze sich von den analogen ätherschwefelsauren, methylenschwefelsauren und naphthalinschwefelsauren Salzen unterscheiden, ist der, dass die Menge der unorganischen Basis hinreichend ist, um die ganze Menge der Schwefelsäure zu sättigen. Deshalb wurde ihnen auch der Name der mesitylüberschwefelsauren Salze und nicht der mesityldoppeltschwefelsauren Salze gegeben, da letztere Bezeichnung zu dem Missverständnisse führen würde, als sei die Menge der Säure doppelt so gross, als zur Sättigung der unorganischen Basis im Salze erforderlich ist. Durch Zersetzung der Barytsalze des überschwefelsauren und schwefelsauren Mesityls durch Schwefelsäure erhielt ich einige Flüssigkeiten, welche beim Erhitzen stark nach Mesitäther zu riechen begannen und freie Schwefelsäure enthielten. Noch weiter abgedampft, wurden die Auflösungen schwarz und entwickelten schweflige Säure. Beide Sulfate sind demnach in Wasser löslich, aber ich war nicht im Stande, sie vollkommen abzuscheiden. Die Salze der Mesitylüberschwefelsäure können als Doppelsalze aus mesitylschwefelsauren Salzen mit den schwefelsauren derselben Basis betrachtet werden. $2SO_3 + C_6 H_{10} O + Ca O + H_2 O$ ist nämlich gleich $(SO_3 + C_6 H_{10} O + Ca O + H_2 O) + Ca O . SO_3$.

VIII. *Mesitylunterphosphorige Säure.*

Von dieser Säure, deren Existenz bis jetzt ohne alle Analogie in der organischen Chemie ist, wurde blos das Barytsalz untersucht. Die Eigenschaften und die Zusammensetzung

derselben sind indessen so charakteristisch, dass sie keinen Zweifel über ihre wahre Natur übrig lassen.

Wenn man Mesityljodid durch Destillation eines Gemenges von Jod, Phosphor und Mesitalkohol bereitet, so bleibt in der Retorte, vorausgesetzt dass überschüssiger Phosphor vorhanden ist, eine dicke Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer amianthähnlichen krystallinischen Masse erstarrt. Die Zersetzung geht ohne Abscheidung von Kohle vor sich; die einzigen Producte sind: Mesityljodid (unrein), die weissen fasrigen Krystalle und eine sehr kleine Menge einer gelben Substanz, die später erwähnt werden soll. Die Krystalle lösen sich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit von gleichzeitig stark saurem und intensiv bittrem Geschmacke. Wird die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, so giebt sie ein weisses unlösliches, zugleich aber ein lösliches Salz. Wird die Flüssigkeit bis nahe zur Trockne abgedampft und dann erkalten gelassen, so bildet sie eine krystallinische Masse. Diese Masse wird sodann mit starkem Alkohol gekocht, welcher eine gewisse Menge von Jodbaryum auszieht, von Hydriodsäure herrührt, mit welcher die Krystalle in der Retorte verunreinigend, waren. Das Sieden mit Alkohol muss wiederholt werden, bis das rückständige Salz keine Spur von Jod mehr giebt, wenn es mit Salpetersäure befeuchtet wird. Es kann dann als rein betrachtet werden, da es, zu verschiedenen Zeiten auf diese Weise bereitet, eine immer gleiche Zusammensetzung hat. Das Salz erscheint als eine Masse von kleinen weissen krystallinischen Körnern, vom Ansehen des Stärkmehls und von neutraler Reaction. Beim Erhitzen entzündet es sich und brennt mit einer reinen Phosphorflamme unter Entwickelung eines dicken Rauches von Phosphorsäure. Wenn die Verbrennung des Phosphors zu Ende ist, erscheint der Rückstand schwarz, aber, weiter erhitzt, giebt er einen reinen weissen Rückstand von phosphorsaurem Baryt. Mit Salpetersäure befeuchtet und erwärmt, giebt es eine heftige Reaction, und wenn nicht grosse Vorsicht angewendet wird, werden Theile der Mischung aus dem Gefässe geschleudert; jedenfalls geht ein Theil des Phosphors verloren, welcher in Gasform entweicht. Wenn man dieses Salz einmal in fester Form erhalten hat, so ist es nur schwer wieder vollständig in Wasser aufzulösen, obgleich kein merklicher Un-

terschied in der Zusammensetzung der aufgelösten und der unaufgelöst zurückbleibenden Portion wahrgenommen werden kann. 0,700 des Salzes wurde mit Salpetersäure befeuchtet und sehr vorsichtig durch Erwärmung in einem Platintiegel zersetzt. Die Einwirkung war heftig, doch wurde nichts herausgeworfen. Der Rückstand, mit Salpetersäure behandelt, bis er weiss geworden war, wog 0,520 oder 74,3 p.C. Er wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung mit schwefelsaurem Natron gefällt. Es wurde erhalten 0,467 schwefelsaurer Baryt, entsprechend 213,8 Baryt auf 100 Th. des angewandten Salzes.

0,368 des Salzes, auf gleiche Weise behandelt, gaben 0,277 Rückstand, der, wie oben behandelt, 0,247 schwefelsauren Baryt oder 67,1 p.C., enthaltend 44,0 Baryt, gab.

1) 0,469 Substanz gaben:

0,169	Wasser
0,346	Kohlensäure,

entsprechend:

Wasserstoff	4,00	
Kohlenstoff	20,40	p.C.

7,566 Substanz gaben:

0,186	Wasser
0,399	Kohlensäure,

oder

Wasserstoff	3,65
Kohlenstoff	19,49.

Die Eigenschaften dieses Salzes lassen sich durch zwei Formeln erklären, welche mit den analytischen Resultaten harmoniren. Nach der einen ist der Phosphor zur Hälfte als Phosphorsäure und zur Hälfte als Phosphorwasserstoff darin enthalten, und es ist wasserfrei. Der andern zufolge enthält das Salz allen Phosphor als unterphosphorige Säure, während zugleich ein Atom chemisch gebundenes Wasser darin angenommen wird, welches bei keiner Temperatur, die nicht vollständige Zersetzung bewirkt, ausgetrieben werden kann.

$P_2 O_5 + 2Ba O + 2 (C_6 H_{10} O) + P_2 H_6$ giebt nämlich:

$2P_2$	=	63,0	17,6
$2Ba O$	=	153,4	42,7
C_{12}	=	73,6	20,5
H_{26}	=	13,0	3,6
O_7	=	56,0	15,6
		359,0	100,0

$P_2O + BaO + C_6H_{10}O + H_2O$ giebt:

P_2	=	31,5	18,6
BaO	=	76,7	43,8
C_6	=	36,8	21,0
H_{12}	=	6,0	3,5
O_3	=	24,0	13,7
		175,0	100.

Von diesen beiden Formeln halte ich die letztere bei weitem für wahrscheinlicher. Wir haben selbst in der unorganischen Chemie nur sehr wenig Beispiele davon, dass Phosphorwasserstoff Wasser ersetzt, mag es basisches oder Krystallwasser sein, und das Verhältniss des Sauerstoffs der beiden Oxyde zu dem in der Phosphorsäure, ist keines von denen, welche gewöhnlich bei den phosphorsauren Salzen vorkommen. Dagegen giebt die letztere Formel die Zusammensetzung eines basischen unterphosphorsauren Salzes, welches sich durch Hinzutreten von 4 Atomen Sauerstoff in ein gewöhnliches phosphorsaures Salz verwandeln würde, da das Verhältniss des Sauerstoffs in den Basen zusammengenommen zu dem der Säure wie 3 : 5 wäre.

IX. *Mesitylphosphorsäure.*

Wenn glasige Phosphorsäure mit ihrem gleichen Gewichte Mesitalkohol gemischt wird, so entwickelt sich beträchtliche Wärme und die Mischung wird dunkelbraun. Neutralisirt man die Flüssigkeit mit einer Basis, so erhält man ein lösliches mesitylphosphorsaures Salz, jedoch nur in sehr kleiner Quantität. Das mesitylphosphorsaure Natron krystallisirt in dünnen rhomboëdrischen Tafeln; der Luft ausgesetzt, werden die Krystalle undurchsichtig, indem sie eine gewisse Menge Krystallwasser verlieren. Beim Erhitzen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser und hinterlassen eine weisse Masse, die bei starkem Erhitzen aufschwillt, sich schwärzt und endlich mit Hinterlassung eines weissen Rückstandes von phosphorsaurem Natron verbrennt.

Die geringe Menge des Salzes, welche ich erhielt, gestattete mir nur die Menge des Wassers und des phosphorsauren Natrons darin zu bestimmen.

0,379 des krystallisirten Salzes, vorsichtig bis zur Vertreibung alles Wassers erhitzt, hinterliessen 0,295 weissen Rückstand, der beim Glühen 0,185 phosphorsaures Natron hinterliess, entsprechend:

Wasser	22,2	
Phosphorsaures Natron	48,8	100.
Organische Substanz	29,0	

Die Formel $P_2 O_5 + C_6 H_{12} O_2 + Na O + 5H_2 O$ giebt:

Phosphorsaures Natron	49,7	
Mesitalkohol	28,4	100.
Wasser	21,9	

Da ein Atom Wasser mit dem Mesitäther verbunden blieb, so kann man die Phosphorsäure mit 3 At. Basis und 5 At. Krystallwasser verbunden betrachten. Die Formel ist dann:

$$P_2 O_5 + \{Na O + C_6 H_{10} O + H_2 O\} + 5H_2 O.$$

Bei Entdeckung der in Folgendem zu beschreibenden Verbindungen glaubte ich einige Zeit, dass ich die Ulminsäure unter den Producten einiger ihrer Reactionen finden würde, und wählte daher für den Kohlenwasserstoff, aus welchem man sie gebildet ansehen kann, den Namen *Pteleyl* (πτελέα, ulmus), da dieses Radical auch in der Ulminsäure enthalten ist, deren Formel durch $5(C_6 H_6 O_3)$ dargestellt wird. Die Ulminsäure befindet sich nun zwar nicht in der Reihe der zu untersuchenden Verbindungen, dennoch mag der Name beibehalten werden. Man wird sehen, dass die meisten der nachfolgenden Körper zu dem Mesitylen in Beziehung stehen, welches in dieser Reihe dieselbe Stelle einnimmt wie das ölbildende Gas in der des Weinalkohols, und da das letztere als eine Verbindung von Wasserstoff mit dem Radical der Essigsäure, d. h. als Acetylhydrür betrachtet werden kann, so können wir zur Erläuterung der folgenden Resultate das Mesitylen als ein Pteleylhydrür betrachten und die Formel $C_6 H_8 = C_6 H_6 + H_2$ schreiben.

X. *Pteleylchlorid.*

Leitet man in reines Mesitylen einen Strom von trocknem Chlorgas, so wird dieses reichlich absorbirt unter Entwicklung starker Hitze und eines heftigen Aufbrausens, das von entweichendem Salzsäuregas herrührt. Setzt man die Zuleitung von

Chlor fort, so bilden sich kleine Nadeln an den Rändern der Flüssigkeit, und endlich erstarrt alles zu einer Masse von nadelförmigen Krystallen. Man löst diese in siedendem Aether, woraus sie sich beim Erkalten in glänzenden weissen vierseitigen Prismen absetzen, während das überschüssige Mesitylen aufgelöst bleibt. Sie müssen nochmals umkrystallisirt werden, ehe man sie als völlig rein betrachten kann; zuletzt werden sie durch Pressen zwischen Löschpapier — nicht an der Luft — getrocknet. Diese Krystalle ähneln sehr denen des käuflichen doppeltschwefelsauren Chinins. Sie sind unlöslich in Wasser, werden durch eine Auflösung von Kali in Alkohol oder Wasser nicht angegriffen, sind flüchtig ohne Zersetzung, erfordern, aber zur Verflüchtigung eine hohe Temperatur und lassen sich in einer Atmosphäre von trocknem Ammoniak ohne Veränderung sublimiren. Ihre Zusammensetzung wurde durch folgende Analysen bestimmt:

a) 0,352 gaben:

0,145 Wasser = 4,00 p. C. H
0,645 Kohlensäure = 50,66 p. C. C.

Der Verlust muss Chlor sein. Dieselben Krystalle wurden mit einer neuen Portion aus Aether umkrystallisirt und nochmals der Analyse unterworfen.

b) 0,549 Substanz gaben:
0,215 Wasser = 4,34 p. C. H
0,976 Kohlensäure = 49,15 p. C. C.

Der Körper $C_6\ H_5\ Cl_2$ giebt:

Kohlenstoff	48,87
Wasserstoff	3,99
Chlor	47,14
	100,00,

mit welcher Zusammensetzung die Analysen übereinstimmen.

Die feste Substanz bildet sich demnach aus dem Mesitylen, indem ein At. Wasserstoff durch ein At. Chlor ersetzt wird, während das hypothetische Radical $C_6\ H_6$ constant bleibt.

XI. *Pteleyljodid.*

Diesen Namen habe ich einer Substanz gegeben, die ich nie in einer zur Analyse hinreichenden Menge erhalten konnte; aus den Umständen aber, unter denen sie sich bildet, wie aus

ihren Eigenschaften, glaube ich schliessen zu können, dass sie wirklich die im Namen ausgedrückte Zusammensetzung besitzt.

Das Mesitylen löst Jod in beträchtlicher Menge auf und bildet damit eine tief rothe Flüssigkeit, die sich, selbst dem Sonnenlichte mehrere Wochen ausgesetzt, nicht verändert. Sie kann selbst ohne Veränderung destillirt werden. Diese Art der Einwirkung giebt also keine Resultate.

Es ist schon erwähnt worden, dass, wenn man Jod, Phosphor und Mesitalkohol mit einander destillirt, um Mesityljodid zu bilden, eine grosse Menge Jodwasserstoffgas entwickelt wird und viel freies Jod mit dem unreinen Mesityljodid überdestillirt. In der Retorte bleibt eine Flüssigkeit zurück, die beim Abkühlen die fasrigen Krystalle der mesityl-unterphosphorigen Säure absetzt, mit welchen kleine goldglänzende Schüppchen gemengt sind, die dem Ansehen nach dem krystallisirten Jodblei gleichen. Löst man die Säure in Wasser auf, so bleiben die Schüppchen zurück und können auf dem Filter gesammelt werden. Beim Trocknen verlieren sie ihr glänzendes Ansehen und bilden ein goldgelbes Pulver. Dieses Pulver ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Aether, aus welchem es sich in glänzenden Flittern absetzt, die an der Luft wieder matt werden. Es ist flüchtig, erfordert aber zur Verflüchtigung eine der Rothglühhitze nahe Temperatur. Vorsichtig erhitzt, verflüchtigt es sich ohne Veränderung und bildet einen glänzenden goldfarbigen Sublimat. Leitet man aber den Dampf durch ein vorher rothglühend gemachtes Stück der Röhre, so wird dort Kohle abgesetzt und viel Jod frei. Ich versuchte die Substanz dadurch zu erhalten, dass ich Pteleylchlorid und Jodblei zusammen erhizte, aber der grösste Theil des Chlorids sublimirte sich unverändert, und obgleich deutliche Anzeigen vorhanden waren, dass sich das Jodid in kleiner Menge gebildet habe, so kann doch dieses Verfahren nicht mit Vortheil angewandt werden.

Diese Substanz besitzt augenscheinlich grosse Analogie mit Jodoform (Formyl-terjodid), dem es in Ansehen, Farbe und Verhalten gegen Alkohol, Wasser und Aether äusserst ähnlich ist. Es unterscheidet sich jedoch ganz bestimmt davon durch seine Beständigkeit in der Wärme, da das Jodoform sich nach Dumas's Angabe, deren Richtigkeit ich bestätigen kann, sich schon bei einer Temperatur, die das Papier noch nicht verkohlt, in

Jod, Jodwasserstoff und Kohle zersetzt. Es ist dabei interessant zu bemerken, dass das Formyl ein mit dem Pteleyl polymerisches Radical ist. Formyl = C_2 H_2, Pteleyl = C_6 H_6.

Der Umstand, dass sich die Verbindung durch Einwirkung von Jod auf Mesitylen im Entstehungsmomente erzeugt, und die grosse Aehnlichkeit zwischen ihren Eigenschaften und denen des Pteleylchlorids bestimmen mich, sie als das Jodid dieses Radicals zu betrachten, wonach ihre Formel C_6 H_6 J_2 und ihre Zusammensetzung

Kohlenstoff	22,17	100
Wasserstoff	1,75	
Jod	76,08	

sein würde.

XII. *Salpetrigsaures Pteleyloxyd (Hypo-nitrite of oxyde of pteleyl).*

Wenn man Mesitalkohol mit verdünnter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd behandelt, so destillirt er ganz unverändert über; wendet man aber starke Säure an, so sind die Producte blos Mesitylen und Spuren von Mesitäther, das Mangansuperoxyd bleibt also ohne Wirkung, die Säure und der Alkohol wirken auf einander wie früher beschrieben wurde.

Mischt man Mesitalkohol mit der Hälfte seines Volumens starker Salpetersäure und erwärmt die Mischung, so tritt ein sehr heftiges Aufbrausen ein und es entwickeln sich eine Menge rother Dämpfe. Wird die Anwendung der Hitze fortgesetzt, um die Mischung zu destilliren, so erfolgt die Zersetzung mit explosionsähnlicher Heftigkeit, so dass bei zwei Versuchen die Retorte sprang. Wendet man, um die Einwirkung zu mässigen, eine verdünnte Säure an, so findet nur eine geringe Veränderung statt, und das Product im Recipienten besteht aus ganz unzersetztem Mesitalkohol. Wenn man jedoch die Mischung der starken Salpetersäure mit dem Mesitalkohol erwärmt, bis das Aufbrausen begonnen hat, das Gefäss dann in kaltes Wasser taucht und die Wirkung dadurch aufhält, wieder etwas erwärmt, dann auf's Neue abkühlt, diese Operation verschiedene Male wiederholt und endlich das Ganze mit 5—6 Volumen Wasser mischt, so sinkt eine schwere blassgelbe Flüssigkeit zu Boden, die durch Waschen mit Wasser von aller anhängenden Säure befreit und

zuletzt durch Digestion mit reinem Chlorcalcium getrocknet werden kann. Die so erhaltene Flüssigkeit ist eine Mischung von zweien, und ihre Consistenz wechselt, je nachdem die eine oder die andere vorwaltet, da die eine dünn, die andere nur halbflüssig ist. Die Menge der letztern ist um so grösser, je mehr rothe Dämpfe ausgetrieben worden sind; die letztere waltet vor, wenn die Verdünnung mit Wasser bewirkt wurde, ehe die Zersetzung weit vorgeschritten war. Keine von beiden kann auf diese Weise absolut rein erhalten werden, aber ihre Natur lässt sich mit hinreichender Sicherheit bestimmen.

Die leichtere und dünnflüssige Substanz ist leichter als Wasser, durch welches sie allmählig zersetzt wird. Durch ein Alkali wird sie sogleich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit aufgelöst. Papier, welches man hineingetaucht hat, brennt nach dem Trocknen wie Zunder. Geruch und Geschmack sind durchdringend, aber süsslich. In einem Wasserbade erhitzt, giebt sie kein Zeichen von Verflüchtigung, und der Hitze einer Lampe ausgesetzt, wird sie mit so heftiger Explosion zersetzt, dass selbst bei Anwendung einer mässig grossen Partie der Apparat zertrümmert wird. Die Producte sind rothe Dämpfe von salpetriger Säure, gemengt mit einem sehr schweren weissen Rauche, und der Boden der Retorte bleibt mit einem reichlichen Absatze von Kohle überzogen. Diese Eigenschaften verhindern die Reinigung der Substanz durch Destillation gänzlich und machen die Analyse derselben zugleich schwierig und ungewiss in ihren Resultaten. Dennoch wurden verschiedene Versuche zur Bestimmung ihrer Zusammensetzung gemacht, welche jedoch wegen Beimengung der dickern Flüssigkeit nie zweimal das gleiche Resultat gaben. Indessen blieb das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff in allen Fällen fast constant. Die Probe, welche den meisten Kohlenstoff enthielt, gab z. B.:

a) Kohlenstoff = 50,43
Wasserstoff = 4,35 p.C.;

und die mit dem geringsten Kohlenstoffgehalte:

b) Kohlenstoff 44,57
Wasserstoff 4,02.

Die Zahl der Kohlenstoffatome verhält sich zu der der Wasserstoffatome in a) wie 6 : 3,17 und in b) wie 6 : 3,32. Es ergiebt sich daraus, dass sowohl in der dünnern als in der dik-

kern Flüssigkeit Kohlenstoff und Wasserstoff fast in dem Verhältnisse von C_6 H_6 enthalten sein müssen. Es ist auch klar, dass die dünnere Flüssigkeit Stückstoff als Salpetersäure oder salpetrige Salpetersäure (*nitrous acid* $\dddot{N}$) enthalten muss, und wir können danach die Formel C_6 H_6 O_4 N_2 construiren, welche giebt:

Kohlenstoff	42,8
Wasserstoff	3,5
Stickstoff	16,5
Sauerstoff	37,2.

Die Formel $C_6\ H_6\ N_2\ O_4 = C_6\ H_6\ O + N_2\ O_3$ repräsentirt eine Verbindung von Pteleyloxyd mit salpetriger Säure, analog den Stickstoffverbindungen in der Reihe des Naphthalins und andrer Körper. Die Entstehung dieses Körpers lässt sich sehr leicht erklären. Die Salpetersäure verbindet sich wahrscheinlich direct mit dem Oxyde des Mesityls und erzeugt eine Verbindung, welche durch die Anwendung gelinder Wärme zersetzt wird, wobei sich Wasser bildet und salpetrigsaures Pteleyloxyd, nach dem Schema:

$$\left.\begin{matrix} N_2\ O_5 + C_6\ H_{10}\ O \\ -\ O_2 - H_4 \end{matrix}\right\} = N_2\ O_3 + C_6\ H_6\ O.$$

Ich habe keine Versuche zur Bestimmung des Stickstoffes in diesem Körper gemacht, da ich wegen der explosiven Heftigkeit der Zersetzung auf das Resultat kein Vertrauen setzen konnte.

XIII. *Mesit-Aldehyd.*

Ich habe erwähnt, dass die dünnere Flüssigkeit, welche sich durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Mesitalkohol bildet, verunreinigt war durch die Gegenwart einer dicken Substanz, deren Menge zunahm, je nachdem mehr rothe Dämpfe durch das Sieden der Mischung erzeugt wurden. Diese schwere dicke Flüssigkeit ist der Mesit-Aldehyd, welcher jedoch auf diesem Wege nicht rein erhalten werden kann, da eine bedeutende Menge salpetrigsaures Pteleyl unzersetzt zurückbleibt. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Mesitylen kann er ganz rein erhalten werden. Kocht man Salpetersäure mit Mesitylen, so wird letzteres zugleich in eine röthlich-gelbe dicke schwere Flüssigkeit von süsslichem, aber durchdringendem Geruche verwandelt.

Wenn sie durch neue Quantitäten von Salpetersäure nicht mehr verändert zu werden scheint, kann man sie mit Wasser waschen und mittelst Chlorcalcium trocknen.

Die Zusammensetzung dieses Körpers wurde durch folgende Analysen bestimmt.

a) 0,385 gaben:
0,243 Wasser
0,918 Kohlensäure.

b) 0,410 einer andern Quantität gaben:
0,266 Wasser
0,943 Kohlensäure.

Diess giebt für 100 Theile:

	a.	b.
Kohlenstoff	65,95	63,70
Wasserstoff	7,00	7,22
Sauerstoff	27,05	29,08.

Die Formel $C_6\ H_8\ O_2$ giebt:

C_6	=	36,8	64,8
H_8	=	4,0	7,0
O_2	=	16,0	28,2
		56,8	100,0.

Die Entstehung dieser Substanz durch Einwirkung der Salpetersäure auf Mesitalkohol sowohl als Mesitylen ist leicht zu verstehen. Nämlich:

$$\left.\begin{matrix} C_6\ H_{12}\ O_2 + N_2\ O_5 \\ -\ H_4 \quad\quad -\ O_2 \end{matrix}\right\} = C_6\ H_8\ O_2 \text{ u. } N_2\ O_3, \text{ welches entweicht,}$$

$$\text{und } \left.\begin{matrix} C_6\ H_8 + N_2\ O_5 \\ -\ N_2\ O_3 \end{matrix}\right\} = C_6\ H_8\ O_2.$$

$C_6\ H_8\ O_2 = C_6\ H_6\ O + H_2\ O$; Pteleyloxydhydrat oder der Aldehyd der Mesitreihe.

Diese Substanz ist nur in geringer Menge in Wasser löslich, in einer alkalischen Flüssigkeit löst sie sich augenblicklich auf und giebt eine gelblich-braune Flüssigkeit. Sie absorbirt trocknes Ammoniak mit grosser Heftigkeit und bildet damit eine braune harzähnliche Masse, welche sich in Wasser auflöst. Die Auflösung giebt bei vorsichtigem Abdampfen Krystalle von Mesitaldehydammoniak. Wird eine Lösung dieses Aldehydammoniaks zu einer neutralen Auflösung von salpetersaurem Silber gesetzt, so entsteht sogleich ein gelber Niederschlag, welcher beim Erhitzen in der Flüssigkeit allmählig schwarz wird, die Reduction ist jedoch unvollkommen. Wird aber das Silberoxyd durch einen Tropfen Kalilauge abgeschieden, so reducirt es sich augen-

blicklich, das Silber wird als schwarzes Pulver abgeschieden und überzieht nur hier und da das Innere der Röhre. In keinem Falle wird die spiegelnde Oberfläche erzeugt, welche bei der Reduction des Silbers durch den Aldehyd des Weinalkohols entsteht. Ohne Zweifel wird hierbei eine Säure, die das Radical Pteleyl C_6 H_6 zur Grundlage hat, erzeugt, durch eine ähnliche Reaction wie die, durch welche sich bei der Reduction des Aldehydes von Weinalkohol Essigsäure bildet. Ich habe diess jedoch nicht näher untersucht.

XIV. *Mesit-Chloral.*

Die Wirkung des Chlors auf Mesitalkohol ist von Matteucci und Liebig untersucht worden. Der zuletzt genannte berühmte Chemiker hat die Eigenschaften der schweren öligen Substanz, welche sich dabei bildet und welcher ich den Namen Mesit-Chloral gebe, sehr genau beschrieben. Er hat auch eine Analyse derselben bekannt gemacht, welche nur sehr wenig von der Wahrheit abweicht, obwohl er sie nicht als völlig genau betrachtet, sondern sie blos anführt, um zu beweisen, dass die Substanz Chlor enthält, was Matteucci leugnet. Die Wirkung des Chlors auf den Essiggeist ist von der Entwicklung einer sehr grossen Menge Salzsäuregas begleitet. Wenn die Wirkung ganz aufgehört hat, muss man die Flüssigkeit sieden lassen, um den Ueberschuss der Salzsäure auszutreiben, und sie dann durch Digestion über Chlorcalcium trocknen. Sie kann kaum destillirt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden, indem sie dunkel und undurchsichtig wird, während sich Salzsäure entwickelt. Sie siedet etwa bei 160°. Ihr Geruch wirkt ausserordentlich reizend auf Nase und Augen und erregt Thränen der Augen, was mehrere Tage lang anhält. Auf die Hand gebracht, erzeugt sie Röthe und Blasen so vollständig wie spanische Fliegen, aber die Heilung ist weit schwerer. Bei der Analyse gaben:

0,930 Substanz:
 0,251 Wasser
 0,958 Kohlensäure.

0,880 Substanz:
 2,028 Chlorsilber.

Hieraus ergiebt sich:

Kohlenstoff	28,48
Wasserstoff	3,00
Chlor	56,83
Sauerstoff	11,69
	100,00.

Liebig's Analyse gab:

Kohlenstoff	28,0
Wasserstoff	2,8
Chlor	52,6
Sauerstoff	16,6
	100,0.

Um zu bestimmen, ob bei der Einwirkung kleiner Mengen von Basis auf dieses Chloral sich ein dem Chloroform analoger Körper bilden werde, setzte ich zu einer gewissen Menge desselben so viel Kalilauge, dass etwa die Hälfte aufgelöst wurde. Die zurückbleibende schwere Flüssigkeit, welche sich in Geruch und Ansehen nur wenig von der ursprünglichen unterschied, wurde analysirt.

0,500 gaben:
  0,164 Wasser
  0,547 Kohlensäure.

0,774 gaben:
  0,841 Kohlensäure
  0,241 Wasser.

Hieraus ergiebt sich:

	a.	b.
Kohlenstoff	30,25	30,04
Wasserstoff	3,64	3,44.

Da die Menge des Kohlenstoffes fast unverändert geblieben war, zum Beweise, dass das Chloral keine Veränderung erlitten hatte, so schien es überflüssig, das Chlor zu bestimmen.

Die erhaltenen Resultate stimmen ziemlich gut mit folgenden Formeln überein:

$C_6\ H_6\ O_2\ Cl_4$ giebt:

C_6	29,07
H_6	2,37
O_2	12,65
Cl_4	55,91
	100,00.

$C_6\ H_8\ O_2\ Cl_4$ giebt:

C_6	28,86
H_8	3,13
O_2	12,53
Cl_4	55,48
	100,00.

Die einzige merkliche Verschiedenheit zwischen diesen Formeln besteht in der Menge des Wasserstoffes. Es ist sehr ungewöhnlich, bei der Analyse organischer Substanzen, besonders solcher, welche Chlor enthalten, zu wenig Wasserstoff zu erhalten, da der Fehler des Versuches gewöhnlich darin besteht, dass man zu viel Wasserstoff bekommt. Nun erhielt Liebig in einer Analyse (welche er jedoch selbst für unzuverlässig hält) 2,8 und ich in einem Falle 3,0, während die letztere Formel 3,13 fordert. Man muss aber erwägen, dass, da die erste Formel 2,37 Wasserstoff fordert, Liebig 0,43 und ich 0,63, 1,27 und 1,07 Wasserstoff zu viel erhalten haben müsste, eine Annahme, die noch unwahrscheinlicher als die erstere wäre.

Die Entstehung des Mesitchlorals durch die Einwirkung des Chlors lässt sich nach beiden Formeln erklären, aber die Zersetzung ist complicirter, wenn man die Formel $C_6 H_6 O_2 Cl_4$ annimmt. Wir müssen dann, den Essiggeist als einen wahren Alkohol betrachtend, annehmen, dass blos 1 Atom Wasserstoff als Wasser darin präexistirt. Dieses Wasseratom muss nach Dumas's Substitutionstheorie ausgeschieden werden ohne Ersetzung, während aller weiterhin ausgeschiedene Wasserstoff durch eine entsprechende Menge Chlor ersetzt wird.

$$\left.\begin{array}{l} C_6 H_{10} O + H_2 O \\ - H_4 + Cl_4 - H_2 \end{array}\right\} = C_6 H_6 O_2 Cl_4.$$

Nehmen wir die Formel $C_6 H_8 O_2 Cl_4$ an, so wird die Reaction weit einfacher und besteht blos in der Austreibung von 2 Aeq. Wasserstoff und deren Ersetzung durch 2 Aeq. Chlor. Ich bin um so mehr zur Annahme dieser Formel geneigt, da sie der Wirkung der Basen auf das Mesitchloral entspricht. Wenn nämlich Mesitchloral mit einer Basis zusammengebracht wird, so bildet sich eine tief rothbraune Lösung und das Chloral verschwindet gänzlich, wenn die Basis im Ueberschuss vorhanden ist. Es bildet sich eine grosse Menge Chlormetall und ein Salz der angewandten Basis mit einer neuen Säure, deren Natur sich aus der Reaction, unter deren Einflüssen sie sich bildet, einsehen lässt. Indem das Chlor des Mesitchlorals die andern Bestandtheile verlässt, um sich mit dem Metalle zu verbinden, dessen Oxyd angewandt worden ist, muss es durch eine äquivalente Menge Sauerstoff ersetzt und der neue Körper $C_6 H_8 O_4 = C_6 H_6 O_3 + H_2 O$ gebildet werden. Diess ist wahr-

scheinlich die Zusammensetzung der Säure in dem neugebildeten Salze, und bis ihre Zusammensetzung und ihre Natur von Andern genauer untersucht sein werden, mag sie vorläufig den Namen *Pteleïnsäure* erhalten. Die Salze, welche sie bildet, sind fast alle löslich. Die mit den Alkalien und alkalischen Erden sind im aufgelösten Zustande braun, sie besitzen aber die reducirenden Eigenschaften der ähnlichen Verbindungen des Mesit-Aldehydes nicht.

Als ich diese Abhandlung der Königlich Irländischen Akademie vorlegte, habe ich die Existenz von zwei Säuren angegeben, welche durch die Wirkung des Acetons auf übermangansaures Kali entstehen. Es wird zuerst ein ganz neutrales Salz erhalten, welches nach einiger Zeit sich in ein kohlensaures und das Salz einer neuen Säure zerlegt. Die Untersuchung der Eigenschaften und der Zusammensetzung der letztern sowohl als die genauere Untersuchung der Verbindungen der Pteleïnsäure wird der Gegenstand einer künftigen Abhandlung sein *).

XIII.

Ueber die Zusammensetzung einiger ätherischen Oele.

Von

ROBERT KANE.

Die im Folgenden mitzutheilenden Analysen waren bestimmt, die ersten Anhaltpuncte für eine Reihe von Untersuchungen abzugeben, deren Gegenstand die Lösung von zwei wichtigen Problemen der organischen Chemie sein sollte. Findet sich in der Zusammensetzung der Oele von Pflanzen aus derselben natürlichen Familie ein gemeinschaftliches Gesetz? Wodurch wird die chemische Natur

*) Die wichtigsten frühern Arbeiten über den Essiggeist sind folgende:

Derosne, Ann. de Chim. 63. 267.
Chenevix, ibid. 69. 5.
Macaire u. Marcet, Bibl. univers. 24. 126.
Matteucci, Ann. de Chim. et de Phys. 46. 429.
Liebig, Ann. der Pharm. 1. 225.
Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. 49. 208.

der ätherischen Oele als einer eigenthümlichen Classe von Verbindungen bestimmt? Ist das Oel der bittern Mandeln der Typus für alle? Diess waren die zu beantwortenden Fragen. Zur Beantwortung derselben habe ich einige Materialien gesammelt, aber die Untersuchung umfasst ein so weites Feld, dass geraume Zeit zur vollständigen Erledigung derselben erforderlich sein wird. Einstweilen übergebe ich den Chemikern die Schlüsse in Bezug auf die Zusammensetzung einiger Oele, welche als Data für die Beantwortung der ersten Frage und als Ausgangspuncte für die abstracteren Betrachtungen über ihre Zusammensetzung als eine eigenthümliche Classe dienen können.

I. *Rosmarinöl.*

Das Rosmarinöl, in der reinsten Gestalt wie es im Handel vorkommt, ist farblos und besitzt den starken Geruch der frischen Pflanze. Sein spec. Gew. ist nach Brande 0,9118. Ich fand das Gew. des käuflichen = 0,897, aber wie bei allen diesen Oelen wechselt es nach der Jahreszeit, wegen der verschiedenen Menge von Stearopten, die es aufgelöst hält. Bei der Rectification steigt der Siedepunct in dem Maasse, als das Oel überdestillirt, jedoch nicht sehr rasch, und die letzte Portion in der Retorte wird braun und dick. Durch wiederholte Destillation kann es vollkommen rein erhalten werden.

Sein spec. Gew. ist dann 0,8854—0,8875. Berzelius giebt das spec. Gew. des reinen Oeles zu 0,889 an. Es siedet bei 332°—334° F. Sein Siedepunct ist fast absolut constant, wenigstens weit constanter als der irgend eines andern Oeles, das ich untersucht habe. Es wurde wie gewöhnlich mit Kupferoxyd verbrannt und die Kohlensäure im Liebig'schen Apparate aufgefangen.

0,300 Gr. gaben:

Wasser	0,315
Kohlensäure	0,907.

0,247 Gr. gaben:

Wasser	0,261
Kohlensäure	0,744.

Hieraus folgt:

Kohlenstoff	83,49	83,31
Wasserstoff	11,66	11,66
Sauerstoff	4,85	5,03.

Da diese Analyse mit Oel angestellt wurde, das zu ver-
chiedenen Zeiten destillirt war, so schien ihre völlige Ueber-
nstimmung weitere Versuche entbehrlich zu machen.

Das erhaltene Resultat wird durch die Formel C_{45} H_{76} O_2
usgedrückt, welches giebt:

C_{45}	83,63
H_{76}	11,54
O_2	4,83
	100,00.

C_{45} H_{76} O_2 ist aber $= 9(C_5\ H_8) + 2H_2\ O$, und wir
önnen demnach das Rosmarinöl als das Hydrat eines der zahl-
eichen Oele ansehen, welche die procentische Zusammensetzung
es Terpentinöls haben. Diese Beziehung veranlasste mich, ei-
ige Versuche über die Wirkung verschiedener Körper auf das-
lbe zu machen, von welchen ich hier nur einen anführen will.

Wäscht man das Rosmarinöl mit Schwefelsäure, so wird
schwarz und giebt, mit Kalk neutralisirt, ein lösliches Salz,
s eine Säure enthält, welche zu der Classe von Körpern ge-
ört, die Sauerstoff, Schwefel und ein organisches Element ent-
lten. Wird die Mischung destillirt, so erhält man eine Flüs-
gkeit von aromatischem, aber zwiebelartigem Geruche, ähnlich
m des Mesitylens. Ist sie ganz rein, so hat diese Flüssigkeit
n spec. Gew. von 0,8678 und siedet etwa bei 344° F. Sie giebt
i der Analyse die Zusammensetzung des Terpentinöls. Ich
be dieser Flüssigkeit den Namen *Rosmarin* gegeben, da ich
er ihr Atomgewicht nicht bestimmt habe, so weiss ich nicht,
das Rosmarinöl ein Bihydrat des Rosmarins und seine For-
el C_{45} H_{76} $+ 2H_2$ O ist. Ich bediene mich des Ausdrucks
ihydrat blos, um die Entziehung von $2H_2$ O durch die Schwefel-
iure anzudeuten, keineswegs um eine theoretische Betrachtung
nzuweben, die erst in einer spätern Abhandlung Platz finden soll.

II. *Oel von Origanum vulgare.*

Dieses Oel erhält man im Handel fast rein. Sein spec.
ewicht ist veränderlich. Brande fand es 0,909, ich erhielt
,8901. Diess hängt davon ab, dass die Menge des darin ent-
altenen Stearoptens nicht constant, obwohl immer beträchtlich
t. Durch wiederholte Rectification, um es von festen Substan-
en zu befreien, wird es endlich von dem spec. Gew. 0,8673

Sie erwähnen nicht, dass das Oel rectificirt worden sei. Ihr Resultat ist C_{12} H_{20} O, und in 100 Theilen:

	Gefunden:	Berechnet:
Kohlenstoff	79,53	80,35
Wasserstoff	10,77	10,90
Sauerstoff	9,70	8,75.

Blanchet's Resultat für das Stearopten des Pfeffermünzöls, obwohl von letzterem selbst abweichend, schliesst sich meiner Analyse des Oeles besser an. Er erhielt für das feste krystallinische Stearopten C_{10} H_{20} O, und in 100 Theilen:

	Mittel:	Berechnet:
Kohlenstoff	78,45	77,28
Wasserstoff	12,11	12,59
Sauerstoff	9,44	10,12.

Als ich die bei Rectification des Pfeffermünzöls zuerst übergehende Portion analysirte, deren Siedepunct etwa 10° niedriger lag als die später condensirte ganze Masse, erhielt ich:

Substanz: 0,337 Gr.

Wasser	0,360
Kohlensäure	0,969,

oder in 100 Theilen:

Kohlenstoff	79,53
Wasserstoff	11,86
Sauerstoff	8,61.

Dieses Resultat nähert sich dem von Blanchet, aber die analysirte Portion konnte nicht als rein betrachtet werden, da sie nicht ein Zehntheil der destillirten Quantität betrug. Ich schrieb ihre verschiedene Zusammensetzung einer Verunreinigung mit Terpentinöl zu, welches wegen seiner grössern Flüchtigkeit zuerst überging. Sind grössere Mengen von Terpentinöl beigemengt, so ist eine vollständige Rectification gar nicht möglich.

Im Ganzen ergiebt sich, dass wir die Natur des Pfeffermünzöls und seines Stearoptens noch nicht als genau bestimmt betrachten können. Doch setzte ich einiges Vertrauen auf meine Resultate, wegen ihrer Uebereinstimmung und der Sorgfalt, mit welcher die Substanz gereinigt worden war.

IV. *Poleyöl (Mentha Puleghium).*

Das Poleyöl hat nach Brande ein spec. Gew. von 0,939. Ich konnte es im Handel von keinem höhern spec. Gew. als 0,9271 erhalten. Ich glaube jedoch, dass die Oele von diesem

specifischen Gewichte rein waren und schreibe die höhere Dichtigkeit einem Gehalte an Stearopten zu. Das Oel von 0,9271 hinterliess bei der Rectification nur wenig feste Substanz und das reine Oel hatte nach der Destillation ein specifisches Gewicht von 0,2955. Sein Siedepunct konnte nicht ganz constant erhalten werden und schwankte zwischen 360 — 370° F. Am Schlusse dieser Abhandlung wird man einige Betrachtungen über die Siedepuncte dieser Oele finden. Die Analyse lieferte folgende Resultate.

1) 0,3607 Gr. gaben:

Wasser	0,353
Kohlensäure	1,020.

2) 0,3014 Grm. gaben:

Wasser	0,297
Kohlensäure	0,861.

In 100 Theilen:

	1)	2)
Kohlenstoff	78,2	79,0
Wasserstoff	10,8	10,9
Sauerstoff	11,0	10,1.

Diese Analyse führt zu der Formel:

$C_{10}\ H_{16}\ O$, oder

Kohlenstoff	79,30
Wasserstoff	10,35
Sauerstoff	10,35.

Dieses Resultat ist sehr bemerkenswerth, weil sich daraus ergiebt, dass das Oel der *Mentha Puleghium* dieselbe Zusammensetzung hat wie der Campher und die neue Substanz, welche ich unter dem Namen *Dumasin* beschrieben habe *). Eine interessante Aufgabe, welche ich bald lösen zu können hoffe, wird die sein, die Umwandlungen zu bestimmen, welche das Dumasin und das Poleyöl unter den Umständen erleiden, unter welchen der Campher Camphersäure giebt.

Das Poleyöl wird häufiger und mit grösseren Mengen von Terpentinöl verfälscht als irgend ein andres Oel. Ich fand solches, das bei der Rectification $^4/_5$ seines Volumens reines Terpentinöl lieferte. Im Beginne meiner Versuche analysirte ich Producte der Rectification von käuflichem Poleyöl, die mich zu dem Schlusse

*) D. J. Bd. 13, 69.

führten, dass kein Unterschied zwischen rectificirtem Poleyöl und Terpentinöl stattfinde. Eine Probe, durch Destillation von unreinem Poleyöl erhalten, zeigte das specifische Gewicht 0,8673 und kochte constant bei 315°.

1) 0,2183 Grm. davon gaben:

Wasser	0,232
Kohlensäure	0,697.

2) 0,2433 Grm. gaben:

Wasser	0,260
Kohlensäure	0,779,

oder:

	1)	2)	Berechnet:
Kohlenstoff	88,29	88,56	88,45
Wasserstoff	11,78	11,87	11,55.

Die Formel ist $C_5\ H_8$. Dieses Oel war Terpentinöl.

V. *Oel der Mentha viridis.*

Dieses Oel hat nach Brande ein specifisches Gewicht von 0,939. Das, was ich im Handel fand, hatte im rohen Zustande das specifische Gewicht 0,9142, und als es durch Destillation von einer beträchtlichen Menge Stearopten befreit worden war, 0,876. Es kochte ziemlich constant bei 320° F. Bei der Analyse gab es folgende Resultate.

1) 0,3087 Grm. gaben:

Wasser	0,311
Kohlensäure	0,954.

2) 0,350 Grm. gaben:

Wasser	0,350
Kohlensäure	1,075.

3) 0,4284 Grm. gaben:

Wasser	0,439
Kohlensäure	1,327.

Die Zusammensetzung in 100 Th. ist demnach:

	1)	2)	3)
Kohlenstoff	85,44	84,94	85,66
Wasserstoff	11,19	11,11	11,38
Sauerstoff	3,37	3,95	2,96

Diese Resultate geben die Formel $C_{35}\ H_{56}\ O$, oder:

Kohlenstoff	85,67
Wasserstoff	11,15
Sauerstoff	3,18

Diese Formel kann wie die des *Origanum* als ein Multiplum des Terpentinöls + Sauerstoff = 7 (C_5 H_8) + O betrachtet werden. Es ist jedoch unmöglich, hieraus einen Schluss auf die Natur des Oeles zu machen.

VI. *Lavendelöl (Lavandula spica).*

Das Lavendelöl ist merkwürdig, weil es wahrscheinlich mehr Stearopten enthält als irgend ein andres Oel. Die Menge desselben ist jedoch veränderlich nach der Jahreszeit und dem Klima. So soll es in dem Oele aus dem südlichen Europa (Murcia) mehr als die Hälfte des Gewichts betragen, und ich fand oft, dass englisches Oel ein Viertheil seines Gewichtes bei der Destillation zurückliess, das so reich an Stearopten war, dass es beim Erkalten ganz fest wurde. Dieser Umstand so wie der, dass das Stearopten sich in seiner Flüchtigkeit nicht sehr vom Oele unterscheidet, macht die Darstellung des Lavendelöls in ganz reinem Zustande sehr schwierig.

Das von Brande untersuchte Oel, welches wahrscheinlich viel Stearopten enthielt, hatte das specifische Gewicht 0,9206. Ich fand das specifische Gewicht einer von mir untersuchten Probe 0,9172. Durch wiederholte Rectificationen, bei welchen so viel als möglich feste Substanz abgeschieden wurde, erhielt ich es von 0,8865 specifischem Gewicht. Es kochte dann bei 370° F. Eine andre gleichfalls rectificirte Probe hatte ein specifisches Gewicht von 0,8745 und kochte bei 365° F. Saussure, welcher das Oel gleichfalls untersuchte, bestimmte das specifische Gewicht desselben im reinen Zustande zu 0,877.

Eine Probe des käuflichen Oeles, dessen specifisches Gewicht 0,9172 war, wurde rectificirt und das Product in vier verschiedenen Gefässen aufgefangen. Die Rectification wurde beendigt, als der Rückstand in der Retorte dick zu werden schien.

No. 1 hatte ein sp. Gew. von 0,8864 }
„ 2 „ „ „ „ , 0,8879 } kochte bei 360-370° F.
„ 3 „ „ „ „ „ 0,8884 }
„ 4 „ „ „ „ „ 0,9050, kochte bei 390° F.

Der Rückstand wurde beim Erkalten fest. Hieraus ergiebt sich die Schwierigkeit, über die Reinheit einer Portion des Lavendelöls ein Urtheil zu fällen.

Zur Analyse wurden verschiedene Portionen des Oeles ausgewählt, da deren Siedepuncte und specifische Gewichte nicht übereinstimmten.

1) Eine Probe von 0,8865 specifischem Gewichte, welche bei 370° F. kochte.

0,4333 Grm. gaben:

Wasser	0,441
Kohlensäure	1,245.

2) Eine Probe von 0,8745 specifischem Gewichte, welche bei 365° kochte.

0,2835 Grm. gaben:

Wasser	0,299
Kohlensäure	0,819.

3) Eine Probe von 0,8864 specifischem Gewichte, welche zwischen 365° — 370° kochte.

0,2835 Grm. gaben:

Wasser	0,394
Kohlensäure	1,079.

Hiernach ist die Zusammensetzung:

	1)	2)	3)
Kohlenstoff	79,45	75,77	78,81
Wasserstoff	11,30	11,73	11,55
Sauerstoff	9,25	12,50	9,64.

Je schwerer das Oel ist, desto mehr Stearopten enthält es und desto weniger rein ist es folglich. Da nun nach Dumas's Analyse das Stearopten, wenn nicht mit Campher identisch, doch demselben gleich zusammengesetzt ist, so bin ich geneigt, die hohen Kohlenstoffgehalte in den Analysen 1 und 3 grösstentheils der Anwesenheit von Stearopten zuzuschreiben und die Analyse 2 als richtiger zu betrachten. Hiermit stimmt auch Saussure's Analyse überein, der ein Oel von 0,877 specifischem Gewichte zusammengesetzt fand aus:

Kohlenstoff	75,50
Wasserstoff	11,07
Sauerstoff	13,07
Stickstoff	0,36.

Da nun der gefundene Stickstoffgehalt anerkanntermaassen auf Unvollkommenheiten in der angewandten Methode beruhte und diese auch im Allgemeinen den Wasserstoffgehalt zu gering angab, so stimmt dieses Resultat mit der Analyse 2) überein, sei es nun, dass beide Oele rein oder gleich unrein waren.

Unter solchen Umständen kann die Aufstellung einer For-

el kaum von Nutzen sein. Indessen kann folgende: C_{15}
$_{28}$ $O_2 = 3C_5\ H_8 + H_2\ O$ angewendet werden.
Sie giebt:

C	75,5
H	11,5
O	13,0
	100,0.

Doch darf man dieselbe nicht mit Gewissheit als den rich-
gen Ausdruck der Zusammensetzung ansehen.

Bemerkungen.

Eine Eigenthümlichkeit beim Sieden dieser Oele macht es
ehr schwierig, den Siedepunct derselben genau festzustellen,
nd nöthigt uns, das Oel als innerhalb gewisser Temperatur-
ränzen siedend zu betrachten, die sich bisweilen bis auf 40
ahrenheit'sche Grade ausdehnen. Nimmt man z. B. den Siede-
unct eines Oeles in einer Röhre und taucht ein Thermometer
s zu einer gewissen Höhe über die Kugel ein, so geräth es
elleicht bei 355° in volles Sieden, und die Temperatur des
hermometers steigt allmählig, wenn man das Sieden 5 — 10
linuten fortsetzt, auf 360 — 365° und hört selbst dann nicht
uf, sondern ein 5 — 6 Minuten länger fortgesetztes Sieden
ann ein noch weiteres Steigen um einige Grade zur Folge
aben. Lässt man das Oel erkalten und erhitzt es dann von
euem, so wiederholt sich diese Erscheinung, so oft man will;
ber auch das farbloseste Oel wird bei öfterem Erhitzen all-
ählig braun, und dann findet eine bleibende Erhöhung des
iedepunctes statt, die von Zersetzung herrührt.

Ich schreibe diese Erscheinung einer ungleichen Verthei-
ng der Wärme durch die Masse und dem Umstande zu, dass
e Hitze der Spirituslampe zu schnell zugeführt wird, um
urch den Dampf wieder abgeleitet zu werden, der sich an
r beschränkten Berührungsfläche des Oeles mit der Luft in
r Röhre bildet. Diess wird dadurch bestätigt, dass man durch
ässigung der Wärme den Siedepunct constant erhalten kann,
er durch eine passende Wärme kann er bei jeder Tempe-
tur zwischen den angegebenen Gränzen constant erhalten
erden. Diess ist der Grund, weshalb die Siedepuncte der
nalysirten Oele immer innerhalb gewisser Gränzen gesetzt

wurden. Einige Fälle, in welchen die Siedepuncte wirklich fast constant waren, schreibe ich einer grössern Annäherung des Oeles zur vollkommnen Reinheit zu.

Eine grosse Unvollkommenheit bei analytischen Resultaten wie die hier mitgetheilten ist der Mangel aller Controlen für ihre Genauigkeit. Einige Worte über die Natur solcher controlirenden Resultate, mit Bezug auf die Benutzung derselben bei unsern Versuchen, mögen hier Platz finden. Es giebt vier Methoden der Controle. 1) Die Synthese ist die vollkommenste, aber sie ist in der organischen Chemie nur in den wenigsten Fällen zu erreichen. Die Synthese des Harnstoffes und der Essigsäure können als Beispiele davon dienen. 2) Dieser Methode kommt zunächst das Zerfallen eines Körpers in andre Verbindungen, deren Zusammensetzung bereits bekannt ist, wie z. B. das des Formals in Ameisensäure und Methyl-Alkohol; das des Acetals in Essigsäure und Wein-Alkohol; das der Essigsäure in Kohlensäure und Aceton. 3) Die Bestimmung des Atomgewichtes des Körpers aus den Verbindungen, welche er mit andern wohlbekannten Körpern eingeht. So controlirt die Zusammensetzung des Oxaläthers die Analyse des Schwefeläthers, und die Salze der vegetabilischen Alkaloïde geben das einzige Mittel ab, um die Zusammensetzung der Basis selbst zu bestimmen. 4) Die vierte Methode der Controle beschränkt sich auf solche Körper, welche, ohne zersetzt zu werden, sich in Dampf verwandeln lassen, wobei dann die Dichtigkeit des Dampfes in einem einfachen Verhältnisse zur Summe der Dichtigkeiten der Bestandtheile in den Atomverhältnissen steht, welche die Analyse giebt. So wurde die Frage, ob das Naphthalin durch die Formel $C_5 H_4$ oder $C_8 H_6$ dargestellt werde, dadurch entschieden, dass der Dampf eine Dichtigkeit besitzt, welche unmittelbar aus der ersteren folgt und mit der letzten unvereinbar ist. Dass wir jedoch nicht auf ganz einfachen Verhältnissen bestehen müssen, lehren die complicirten Zahlen, welche für einige unorganische Verbindungen von Mitscherlich und Dumas gefunden worden sind.

Bei Untersuchung der Oele sind wir ausser Stande, diese Methode der Controle anzuwenden. Wir können sie nicht durch Synthese erzeugen; wir kennen ihre chemische Natur noch nicht hinreichend, um sie in andere Verbindungen zu zerlegen,

mit denen bestimmtere Resultate zu erlangen wären, und ihre Verbindungen endlich mit andern Körpern sind bis jetzt noch nicht gekannt.

Ich habe einige Schritte zur Anwendung dieser Methoden bei dem Rosmarin-, Lavendel- und Terpentinöl gemacht, die alle mit Schwefelsäure und einer Base lösliche Salze geben, von welchen aber nur das mit Terpentinöl erhaltene bis jetzt vollständig analysirt wurde. Das Atomgewicht des Terpentinöls wurde aus dem Kalksalze zu C_{20} H_{32} bestimmt, also eben so wie aus dem künstlichen Campher, und das Salz hat die Zusammensetzung SO_3. Ca O + C_{20} H_{32}, welche zu einer Reihe gehört, die einerseits von den Sulfovinaten und andrerseits von den Sulfonaphthalaten verschieden und wahrscheinlich analog ist der Mesitylschwefelsäure, welche ich in meiner Abhandlung über den Essiggeist beschrieben habe. Ich erwähne diese Resultate, obgleich sie in eine andere Abhandlung gehören, um die Mittel anzudeuten, deren man sich bei künftigen Untersuchungen vielleicht bedienen könnte, um die Controlmethoden auf die ätherischen Oele in Anwendung zu bringen. Ich habe sehr oft versucht, die Dichtigkeit des Dampfes ätherischer Oele in einem Chlorzinkbade zu bestimmen, erhielt aber nie ein zuverlässiges Resultat. Das zurückgebliebene Oel war immer deutlich in Natur und Aussehen verändert, und es blieb in dem Ballon stets eine gewisse Menge permanentes Gas zurück. Ich schreibe diesen unvollkommenen Erfolg der Einwirkung der atmosphärischen Luft in dem Ballon auf das Oel bei der erforderlichen hohen Temperatur zu. Durch eine Modification des Apparates würde man vielleicht künftig den Zweck erreichen.

Ein Umstand bei der Reinigung der angewandten Oele ist hier noch zu erwähnen, nämlich die zur Befreiung der Oele von Wasser angewandten Mittel. Dieser Umstand ist um so wichtiger, da besonders bei den Analysen der Oele von *Origanum* und *Mentha viridis* es scheinen könnte, als ob die kleine Menge von Sauerstoff von anhängendem Wasser hergerührt habe. Sämmtliche Oele wurden vor der Rectification mehrere Tage mit frisch geschmolzenem Chlorcalciun digerirt, dann abgegossen und destillirt. Die zur Analyse bestimmten Portionen wurden dann noch etwa zwölf Stunden lang mit einigen reinen Stücken von Chlorcalcium zusammengestellt, ehe sie zur An-

wendung kamen. In keinem Falle schien das Oel auf das geschmolzene Salz einzuwirken oder dasselbe aufzulösen, es war daher blos nöthig, das Oel von dem Chloride abzugiessen, ohne es nochmals zu destilliren, um es rein zu erhalten.

XIV.

Ueber eine neue aus Jodkalium, Jod und Zimmtöl bestehende Zusammensetzung.

Von

JAMES APJOHN.

(Aus the Lond. and Edinb. phil. Mag. Aug. 1838. p. 113.)

Die den Gegenstand gegenwärtiger Abhandlung ausmachende Zusammensetzung verdankt ihren Ursprung einem unchemischen medicinischen Recepte. Eine Auflösung von Jod und Jodkalium in Zimmtwasser hatte ein Arzt von Dublin im Winter 1837 einem Patienten verordnet, welcher fand, dass die Auflösung, welche vorher trübe gewesen war, bei sehr kaltem Wetter ganz klar, fast unschmackhaft wurde, und nach einer genauern Untersuchung der Flasche bemerkte er, dass sich auf dem Boden eine kleine Menge haarförmiger Krystalle abgesetzt habe. Diese Krystalle wurden zu dem Apotheker Moore in Annestreet gebracht, bei dem die Arznei bereitet worden war, und von ihm zu mir, um sie einer chemischen Untersuchung und Analyse zu unterwerfen. Ehe ich die Mittel umständlich darlege, deren ich mich bediente, um die Zusammensetzung dieser Substanz genau zu bestimmen, wird es angemessen sein, den Process anzugeben, durch welchen sie am besten bereitet wird, und ihre vornehmsten Eigenschaften aufzuführen. Beide wurden von Moore und mir gemeinschaftlich untersucht.

Zu einer Gallone Zimmtwasser *), dessen Temperatur fast bis auf 32° F. erniedrigt wurde, setzte man vier Unzen Jod-

*) Dieses Wasser muss so bereitet werden, dass man in eine Blase ein Pfund Cassiarinde und zwei Gallonen Wasser bringt und eine Gallone abzieht.

kalium und vierzig Gran Jod, welche zuvor in der kleinsten Menge von kaltem Wasser aufgelöst waren. Im Augenblicke, wo letzteres zugesetzt wird, erhält die Auflösung ein ganz trübes Aussehen, weil sich ein gelblicher Bodensatz bildet, der in weniger als einer Minute krystallinisch wird und sich dann nach und nach absetzt. Die überstehende Auflösung, der fast ganz das Jod und Zimmtöl entzogen zu sein scheint, wird jetzt mittelst eines Hebers abgelassen und die Krystalle nebst der rückständigen Flüssigkeit auf ein Filter zusammengebracht, das nach hinreichendem Abtropfen in mehrfach zusammengefaltetes Löschpapier eingewickelt und auf ein Stück Kreide gebracht wird, wo vermöge der absorbirenden Eigenschaft der letztern und der dabei vorkommenden freiwilligen Verdunstung das Product vollkommen trocken und rein wird. Mit den angegebenen Mengen werden über 60 Gran von der Zusammensetzung erhalten. Eine Temperatur von fast 32° ist erforderlich, wenn der Process gelingen soll. Bei 40° bildet sich blos das bereits angegebene braune Pulver, und zwar in weit geringerer Menge. Dieser braune Bodensatz ist jedoch mit dem krystallinischen Producte einerlei, denn er kann durch blosse Verminderung der Temperatur in Krystalle verwandelt werden, und ich habe selbst gefunden, dass er dieselbe Veränderung erleidet, wenn er auf einem Filter gesammelt und auf einen porösen Stein zum Trocknen bei einer Temperatur von 45° gebracht wird.

Die Krystalle sind haarförmige, vierseitige Prismen, ohne pyramidalische Enden. Sie haben eine schöne braune oder bronzene Farbe und einen starken Metallglanz. Ihr Geschmack ist ausserordentlich heiss und stechend, dem des Cassiaöles sehr nahe kommend, aber auch dem des Jods ähnlich. Sie lassen sich in Alkohol und Aether leicht auflösen, und aus diesen Auflösungsmitteln werden sie wieder mit ihrem ursprünglichen Aussehen bei eintretender freiwilliger Verdunstung abgesetzt. Vom Wasser werden sie zersetzt, das ihnen Jodkalium entzieht und die Abscheidung öliger Tropfen von dunkler Farbe bewirkt, die entweder mechanisch beigemengt, oder eine eigenthümliche Zusammensetzung von Jod und Zimmtöl sind. Jedoch vermindert sich diese Wirkung des Wassers sehr, wenn es seinem Gefrierpuncte nahe ist, und sie scheint gänz-

lich gehemmt zu sein, wenn eine gewisse Menge Jodkalium anwesend ist.

Beim Erhitzen bis zu 82° schmelzen die Krystalle zu einer dunklen Flüssigkeit, aus der nach erfolgter Abkühlung die ursprüngliche Substanz wieder erzeugt wird. Werden sie bis über ihren Schmelzpunct erhitzt, so sublimirt Jod und ein Dampf, der stark nach Zimmtöl riecht, und Jodkalium bleibt zurück, welches gewöhnlich mit ein wenig von der Zersetzung eines Theiles des Oeles herrührender Kohle gemengt bleibt. Stärke scheint diese Substanz zu zersetzen, denn selbst mit ihrer Auflösung in Alkohol oder Aether bildet sie die bekannte blaue Zusammensetzung. Mit Wasser und Zink oder Eisenfeile geschüttelt, erzeugt sich Jodzink oder Jodeisen, und das Oel wird frei. Mit Quecksilber ist das Resultat dasselbe, und in jedem Falle kann statt Wasser Alkohol oder Aether gebraucht werden. Kali entwickelt auch zugleich das Oel und bildet, wie bei vorhandenem freiem Jod, Jodkalium und jodsaures Kali.

Aus dieser Thatsache scheint sich schliessen zu lassen, dass sich das Oel, und nicht eine dem Benzoyl entsprechende Modification desselben, mit dem Jod und Jodkalium verbindet, und dass sie alle durch eine ausserordentlich schwache Verwandtschaft zusammengehalten werden, insofern nicht allein das Jodkalium vermittelst Wasser abgeschieden wird, wie angegeben wurde, sondern auch das Jod durch eine Kaliauflösung, gerade als wenn es frei wäre, angegriffen wird. Um die Richtigkeit dieser Meinung zu erproben, wurde ein wenig von der Zusammensetzung in einer kleinen Glasretorte durch das genaue Aequivalent von einem sehr verdünnten Aetzkali zersetzt und nach Anbringung einer Vorlage ohngefähr eine halbe Unze von einer Flüssigkeit, die das Aussehen und die offenbaren Eigenschaften des Zimmtwassers hatte, abdestillirt. Ich konnte mir jedoch aus ihr, wiewohl alle Vorsichtsmaassregeln angewendet wurden, auch nicht einen geringen Theil der ursprünglichen krystallinischen Zusammensetzung verschaffen. Wirklich waren die Eigenschaften der destillirten Flüssigkeit nach genauer Untersuchung nicht einerlei mit denen des Zimmtwassers. Ihr Geruch z. B. war etwas verschieden, und sie röthete das Lakmuspapier, woraus sich schliessen liess, dass

sie Zimmtsäure enthalte. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass das Oel Sauerstoff absorbirt habe, oder auf andre Weise während der Destillation verändert worden ist. Als eine Bestätigung dieser Meinung will ich noch erwähnen, dass das käufliche Cassiaöl vornehmlich Zimmtsäure ist, und dass ein Zimmtwasser, das nach einem in einer der Pharmacopöen angegebenen Verfahren daraus bereitet wurde, nur eine sehr geringe Menge von der in gegenwärtiger Abhandlung behandelten Substanz giebt.

Der zuerst zu bestimmende Punct bei der Analyse dieser Zusammensetzung war die Menge Jodkalium, die sie enthält. Um diesen Zweck zu erreichen, wurde ein bestimmtes Gewicht davon in einer kleinen Porcellanschale erhitzt, wodurch Jod und Zimmtöl in Dampfform ausgetrieben wurden und ein Gemenge von Jodkalium mit ein wenig Kohle zurückblieb, die von der Zersetzung eines Theiles des Oeles herrührte. Das Jodkalium wurde von der Kohle durch Auflösung in Wasser abgeschieden, so wie durch Anwendung eines Filters, dem zuvor erst durch die Wirkung verdünnter Säure und nachher durch die von destillirtem Wasser alle lösliche Substanz entzogen worden war. Nachdem das Filter gehörig gewaschen worden war, wurde die Auflösung in einer sorgfältig tarirten Schale bis zur Trockne abgedampft und dann genau gewogen. Folgendes sind die Resultate dreier auf diese Weise angestellten Versuche.

	Jodkalium.	Jodkalium (in Procenten).
3,37 Gran gaben	0,43	12,75
8,00 „ „	1,03	12,87
9,40 „ „	1,13	12,02.

Daher ist das Mittel der Zahlen in der dritten Columne oder 12,55 *) die von mir erhaltene Menge des Jodkaliums in 100 Gran der Zusammensetzung.

Zunächst musste das Jod bestimmt werden, das nicht mit dem Kalium, sondern mit dem Oele verbunden war, und um diess zu bewirken, wurde folgender Weg eingeschlagen.

Ein bestimmtes Gewicht der Zusammensetzung wurde durch einen geringen Ueberschuss einer Auflösung von Kali und Al-

*) Diese Menge enthält 9,58 Gran Jod.

kohol zersetzt und das Ganze zur Trockne abgedampft, wodurch das Oel zum Theil verflüchtigt und zum Theil zersetzt wurde. Jetzt wurde Hitze behutsam angewendet, so dass das jodsaure Kali, welches, wie ich bereits erwähnt habe, bei diesem Versuche sich immer bildet, auf Jodkalium reducirt wurde, wobei sich aber nichts von dem letztern Salze verflüchtigte. Der Rückstand wurde nach dem Abkühlen mit destillirtem Wasser behandelt und, um die Kohle abzuscheiden, filtrirt. Das Filter wurde gehörig gewaschen, die Auflösung durch Abdampfen auf ein kleines Volumen gebracht, durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, das Jodsilber zuerst drei- oder viermal mit kaltem destillirten Wasser, worin einige Tropfen Ammoniak enthalten waren, ausgesüsst und endlich getrocknet, geschmolzen und gewogen.

Ein Versuch, bei welchem 10,33 Gran der Zusammensetzung angewendet wurden, gab 7,41 Gran Jodsilber, die 3,95 Jod, oder 38,24 auf 100 Gran der Zusammensetzung äquivalent sind. Ziehen wir nun davon 9,58, das in den 12,55 Gran Jodkalium enthaltene Jod, ab, die, wie wir bereits gefunden haben, in 100 Gran der Zusammensetzung vorhanden sind, so erhalten wir als Procente des Jods in Verbindung mit dem Oel die Zahl 28,66.

Da ich fürchtete, dass die bei Reduction des jodsauren Kali's auf Jodkalium angewendete Hitze entweder nicht hinreichend gewesen sein, oder etwas von dem letzteren Salze verflüchtigt haben könnte, so begann ich von Neuem die Gehaltbestimmung des freien Jods oder vielmehr des mit dem Oele verbundenen durch ein neues Verfahren.

Ein bestimmtes Gewicht der Substanz wurde in eine Probirröhre mit Wasser und Zinkfeile gebracht, und das andre Ende an der Spirituslampe ausgezogen und luftdicht verschlossen, um die Verflüchtigung des Jods zu verhindern. Jetzt wurde geschüttelt und zugleich eine gelinde Hitze angewendet, welche die Abscheidung des Oeles bewirkte, und das zuvor damit verbundene Jod trat mit dem Zink in Verbindung und bildete mit demselben ein in Wasser lösliches Salz. Die Röhre wurde jetzt zerbrochen, und nachdem ihr Inhalt auf ein Filter, dem zuvor alle lösliche Substanz entzogen wurde, gebracht worden war, destillirtes Wasser darauf gegossen, bis die ganze

Menge Jodzink durchgeleitet worden war. Das Waschwasser wurde concentrirt, erkalten gelassen, dann mit der äquivalenten Menge salpetersauren Silberoxydes behandelt und der entstandene Niederschlag (Jodsilber), wie bei dem vorigen Versuche, mit wenig kaltem Wasser, worin ein wenig Ammoniak enthalten war, gewaschen, getrocknet und gewogen. Daraus wurde die ganze Menge Jod der Zusammensetzung, sowohl das mit dem Kalium, als das mit dem Oele verbundene, erhalten. Da aber die Menge der erstern Jodverbindung bereits bestimmt war, so ist der Unterschied die mit dem Oel verbundene Menge Jod.

Bei einem auf diese Weise angestellten Versuche gaben 6,55 Gran von der Substanz 4,52 Gran Jodsilber, welche 37,20 Gran Jod auf 100 Gran der Zusammensetzung äquivalent sind. Zieht man davon 9,58, das Jod des Jodkaliums, ab, so erhält man für das mit dem Oele verbundene Jod die Zahl 27,62. Daher ist $\frac{28,66 + 27,62}{2} = 28,14$ der mittlere Gehalt an Jod in der letztern Verbindung, wie er sich aus beiden Versuchen ableiten lässt. $\frac{28,14}{9,58}$ aber $= 2,93$ oder $9,6 = 3$. Wir gelangen auf diese Weise zu dem Schlusse, dass auf jedes Atom Jodkalium in der untersuchten Substanz drei Atome Jod mit dem Zimmtöl verbunden sind.

Ehe ich mich von diesem Theile der Analyse wegwende, will ich noch bemerken, dass man das Jod des Oeles noch direct dadurch erhalten kann, dass man die Zusammensetzung in einer Glasröhre bei Rothglühhitze in Berührung mit Kalk zersetzt und den Rückstand mit Wasser behandelt, welches das Jodcalcium und zugleich damit ein wenig Kalk auflöst. Der letztere wird auf die gewöhnliche Weise mittelst Kohlensäure und Sieden abgeschieden, das erstere lässt sich mittelst oxalsauren Ammoniaks fällen und das Jod durch den Gehalt an kohlensaurem Kalk bestimmen, den das oxalsaure Ammoniak beim Glühen in einer Dunkelrothglühhitze giebt.

Der auf diese Weise angestellte Versuch gab kein sehr befriedigendes Resultat, und nach Erwägung des grossen Unterschiedes zwischen den Atomgewichten des Jods und Kalkes

fühlte ich mich nicht sehr geneigt, dieses Verfahren zu wiederholen.

Das Jod kann aus der Zusammensetzung auch durch Eisenfeile oder Zinkfeile als Jodmetall ausgeschieden werden, und obgleich der eben angegebene theoretische Einwand gegen das Verfahren mit Kalk sich auch auf dieses Verfahren anwenden lässt, so führte ein einziger auf diese Weise angestellter Versuch, dessen Details ich beifüge, auf ein dem bereits erhaltenen sehr genau entsprechendes Resultat.

8 Gran der Zusammensetzung gaben 0,72 Eisenoxyd. Dieser Gehalt an Eisenoxyd entspricht aber 2,27 Jod. Daher

$$8 : 2{,}27 = 100 : 28{,}41,$$

die mit dem Oele verbundenen Procente des Jodes, welches das Resultat 28,14 übersteigt, das durch andre Verfahrungsarten mittelst einer so kleinen Menge erhalten wurde, dass es als eine Bestätigung von der Richtigkeit der vorigen Bestimmung betrachtet werden kann.

Nach Bestimmung des mit dem Oele verbundenen Jodkaliums und Jods kann ich jetzt die Zusammensetzung der Verbindung angeben, indem man das Fehlende als Zimmtöl annimmt.

Jodkalium	12,55
Jod	28,14
Zimmtöl .	59,30
	99,99.

Dass das Oel selbst und kein oxydirtes oder keine andre Modification desselben in dieser Zusammensetzung vorhanden ist, dafür habe ich bereits meine Gründe angeführt, und da bei Anwendung einer Hitze, wobei die Zusammensetzung schmilzt kein Wasser frei wird, so ist es höchst wahrscheinlich, dass die obige Angabe eine richtige Darstellung ihrer Zusammensetzung ist. Das Zimmtöl aber ist analysirt und wir sind durch Dumas's Untersuchungen mit seiner wirklichen Zusammensetzung bekannt geworden, die, wie er gezeigt hat, durch die Formel $C_{18}\ H_8\ O_2$ dargestellt wird. Wenn die oben in Zahlen ausgedrückte Ansicht richtig ist, so müssen die 59,30 Theile des Oeles irgend einer ganzen oder zum wenigsten einfachen Zahl von Atomen entsprechen. Und umgekehrt, wenn

wir finden, dass diess wirklich der Fall ist, so wird der Schluss, den wir gemacht haben, bestätigt.

In Absicht auf dieses Verfahren der Bestätigung müssen die Zahlen, welche das Jodkalium und Jod darstellen, so wie die, welche für das Oel angenommen wurden, durch ihre Atomgewichte dividirt und die Quotienten auf andre, welche in demselben Verhältnisse stehen, gebracht werden, wobei jedoch, als Zahl für das Jodkalium = 1 gesetzt wird. Durch diese Rechnung erhalten wir die in der zweiten und dritten Columne folgender Tabelle enthaltenen Zahlen, indem erstere die Quotienten selbst enthält, und letztere andere Zahlen, die zu einander in demselben Verhältnisse stehen.

	1)	2)	3)
Jodkalium	12,55	0,075	1,000
Jod	28,14	0,223	2,973
Zimmtöl	59,30	0,442	5,893.

Die Zahlen in der letzten Columne kommen, wie man sieht, den ganzen Zahlen 1, 3 und 6 so nahe, dass ohne Zweifel die wahre empirische Formel folgende ist:

$$JK + J_3 + Cin_6$$ *).

Dieser Schluss wird auf eine schlagende Weise durch folgende Angabe der Zusammensetzung unsrer Substanz in 100 Theilen bestätigt, die nach dieser Annahme berechnet wurde.

Jodkalium	12,26
Jod	28,08
Zimmtöl	59,66
	100,00.

Um jedoch diesen Schluss auf die entscheidenste Probe zu stellen, blieb noch übrig, die Substanz mit Kupferoxyd zu verbrennen und zu sehen, ob die auf diese Weise erhaltene Kohlensäure und das Wasser dem der Zusammensetzung beigemessenen Gehalt an Zimmtöl entsprechen würden.

7,08 Gran gaben bei Anwendung von Liebig's Kaliapparat 12,70 Gran Kohlensäure, 2,60 Gran Wasser, welche 3,513 Kohlenstoff und 0,288 Wasserstoff entsprechen. Nimmt man aber auf einen Augenblick die bereits erhaltene empirische Formel an, so würden die 7,08 Gran der Substanz 4,223

*) *Cin* wird als die Bezeichnung für Zimmtöl angenommen. Uebrigens bedient sich der Verf. der englischen Atomgewichte J = J_2 oder J nach Berzelius. E.

Zimmtöl enthalten. Wenn wir daher den Kohlenstoff und Wasserstoff davon abziehen, so erhalten wir den Sauerstoff, und finden, dass die Bestandtheile des Oels folgende sind:

Kohlenstoff	3,513
Wasserstoff	0,288
Sauerstoff	0,420.

Wenn diese Zahlen durch die Atomgewichte dividirt werden und wir auch statt der Quotienten Zahlen annehmen, welche in demselben Verhältnisse wie sie stehen, indem für den Kohlenstoff die Zahl 18 angenommen wird, so erhalten wir folgende Zahlen:

Kohlenstoff	18,00
Wasserstoff	8,82
Sauerstoff	1,60.

Wir finden daher als gemeinschaftliches Resultat unserer Analyse und Annahme als Formel für das Zimmtöl $C_{18}\ H_{8,82}\ O_{1,60}$. Nun kommt diess Dumas's Formel, $C_{18}\ H_8\ O_2$, sehr nahe, besonders wenn wir erwägen, dass wegen der Schmelzbarkeit der Zusammensetzung und der Leichtigkeit, mit der sie sich zersetzt, beim Trocknen des Inhaltes der Röhre vor dem Anfang der Verbrennung keine Hitze angewendet werden konnte, und dass folglich der Wasserstoff zu hoch und der Sauerstoff zu niedrig erhalten werden muss. Erwägt man diess, so ist die Uebereinstimmung so gross, dass ohne Zweifel die bereits angegebene empirische Formel die Zusammensetzung die der Analyse unterworfenen Verbindung darstellt. Es ist kaum nöthig zu sagen, dass die rationelle Formel höchst wahrscheinlich folgende ist:

$$J\ K + 3\ (J + Cin_2).$$

Die aus der ersten Analyse, von der ich eine kurze Nachricht bei der Versammlung der britischen Gesellschaft zur Erweiterung der Wissenschaften zu Liverpool gab, abgeleitete Formel war:

$$J\ K + 2\ (J_2 + Cin_3),$$

welche sich von der vorigen blos dadurch unterscheidet, dass sie ein Atom Jod mehr enthält.

Diese Zusammensetzung erscheint, von vielen Gesichtspuncten aus betrachtet, interessant. Erstlich ist sie eine sehr complicirte, wird mit ausserordentlicher Leichtigkeit zer-

setzt, und ist dessenungeachtet in ihrer Zusammensetzung völlig bestimmt und krystallisirt selbst schön.

Zweitens ist sie eine Art von Doppelsalz, welches aus zwei Haloïdsalzen besteht, in deren einem das Oel die sehr ungewöhnliche Function eines elektro-positiven oder basischen Metalles verrichtet, was um so sonderbarer ist, da Dumas gezeigt hat, dass es sich auch mit der Salzsäure und Salpetersäure verbindet, indem es mit ihnen binäre Zusammensetzungen bildet, von denen die mit der letztern Säure sehr leicht krystallisirt. Wirklich scheint so das Oel sowohl die Rolle eines Metalles als eines Oxydes zu spielen.

Endlich will ich noch bemerken, dass das Verfahren, durch welches diese Zusammensetzung zuerst zufällig gebildet wurde und durch welches sie immer noch am besten bereitet wird, ein Beispiel von Unvereinbarkeit darbietet, von dem man vorher keine Ahnung hatte und das ohne Zweifel die Chemiker zu Versuchen anregen wird, welche die Erzeugung einer Reihe ähnlicher Substanzen zur Folge haben werden. Mit Rücksicht auf den letztern Punct will ich noch hinzufügen, dass Moore dasselbe beim Zimmtwasser gelungene Verfahren auf andere aromatische Wasser angewendet hat, ohne aber eine Spur von irgend einem neuen Producte zu erhalten. Es ist jedoch möglich, dass neue Resultate erhalten werden können, wenn statt des Kaliums andere Metalle gebraucht werden und statt des Jods Brom oder selbst Chlor angewendet wird. Ich habe selbst einige Versuche bereits mit Hinsicht auf diese Untersuchung begonnen.

XV.

Untersuchungen über die Stickstoffgehalte der Futterarten und deren Aequivalente.

Von

BOUSSINGAULT.

Zweite Abhandlung *).

(Annales de Chimie et de Physique. Avril 1838, p. 408.)

In der ersten Abhandlung habe ich die in einer ziemlich

*) Vgl. d. J. Bd. 11. p. 1.

grossen Anzahl von Futterarten enthaltene Menge Stickstoff bestimmt und gezeigt, dass die von den Praktikern als am nahrhaftesten betrachteten Nahrungsstoffe gerade die sind, welche am meisten davon enthalten. Indem ich von diesem Grundsatze ausging, der bis jetzt nur sehr wenig Ausnahmen leidet, habe ich festzustellen gesucht, dass der Werth, den die als Nahrungsmittel von den Thieren aufgenommenen Pflanzenstoffe haben, ihrem Reichthume an Stickstoff genau proportionirt ist. Die aus dieser theoretischen Ansicht abgeleiteten Aequivalente dieser Nahrungsmittel kommen oft den durch Beobachtung erhaltenen Zahlen sehr nahe, und die Unterschiede zwischen den Resultaten der Theorie und denen der Erfahrung lassen sich leicht aus der Schwierigkeit erklären, über die Ernährung der Thiere Beobachtungen anzustellen, die sich genau vergleichen lassen. Um sich davon zu überzeugen, reicht es hin, die von den geschicktesten Landwirthen zur Darstellung des Aequivalentes derselben Substanz angenommenen Zahlen zu betrachten Thaer und Gemerhausen z. B. setzen das Aequivalent der Runkelrübe zu 460 an, während Meyer und Pabst für dieselbe Rübe 250 annehmen. Das Aequivalent des Leinölkuchens ist nach Petri 108, nach Block 42.

In der gegenwärtigen Abhandlung fahre ich fort den Stickstoff verschiedener Futterarten zu bestimmen. Ehe ich aber umständlicher in diese neuen Versuche eingehe, sehe ich mich genöthigt, auf einige vorher untersuchte Substanzen zurückzukommen, weil ihre in meiner ersten Arbeit angegebenen theoretischen Aequivalente beträchtlich von den praktischen Aequivalenten abweichen, mit denen ich sie verglichen habe. Die Wichtigkeit dieser Substanzen bei der Ernährung rechtfertigt die Nothwendigkeit dieser wiederholten Untersuchung.

Ich habe für das Aequivalent der Kartoffeln 281 gefunden, welche Zahl ich mit Thaer's praktischem Aequivalente verglichen habe, welches 200 beträgt. Der Unterschied ist, wie man sieht, ziemlich bedeutend; ich habe aber seitdem erfahren, dass Flotow die Zahl 250 angenommen hat, die dem durch die Theorie aufgefundenen Aequivalente schon näher kommt. Ich will jetzt noch hinzufügen, dass bei einer Reihe von Versuchen, die jetzt in unsern Ställen angestellt werden, zwei Milchkühe täglich eine Menge Kartoffeln erhalten, die nach meinem Aequi-

valente berechnet ist. Diese Kühe haben ihre Ration immer aufgezehrt, und ich habe alle Ursache überzeugt zu sein, dass, wenn sie statt 100 Theile Heu 200 Theile Kartoffeln erhalten hätten, sie nicht eine hinlängliche Menge von Nahrung erhalten haben würden. Es blieb mir noch in Bezug auf die Kartoffeln zu wissen übrig, ob sie während ihrer Aufbewahrung von ihrem Ernährungsvermögen verlieren. Zu Bechelbrunn werden die Kartoffeln in Gruben aufbewahrt, die in Sand gemacht sind, und während des Frostes werden die Gruben mit Mist zugedeckt. Im Winter behalten die Kartoffeln ein gutes Aussehen; aber im Frühjahre werden sie ein wenig weich, für den Geschmack weniger angenehm, und man glaubt, dass sie dann weniger nährend sind. Diess ist selbst durch Block's Untersuchungen dargethan.

Ich bestimmte den Stickstoff in den Kartoffeln, die ich schon im Jahre 1836 untersucht hatte, nachdem sie 10 Monate in den Gruben gewesen waren. Als ich das Resultat der Analyse mit dem verglich, das ich bei diesen Kartoffeln unmittelbar nach ihrem Ausgraben erhielt, hatte ich:

	Feuchtigkeit.	Stickstoff in der ausgetrockneten Substanz.	Stickstoff in d. nicht ausgetrockneten Substanz.
Neue Kartoffeln	0,794	0,0180	0,0037
Alte Kartoffeln	0,768	0,0118	0,0028.

Man sieht, dass die Kartoffeln während ihrer Aufbewahrung Stickstoff verloren haben, ihr Ernährungsvermögen muss folglich geringer sein, weil, wenn sie ihren ganzen Stickstoff verloren hätten, es nicht mehr möglich wäre, sie allein zur Ernährung anzuwenden. Ihr Aequivalent ist bis auf 410 gestiegen.

Block's Beobachtungen haben auf ein ähnliches Resultat geführt. Nach diesem Agronomen sind vor dem Winter zwei Pfund Kartoffeln einem Pfunde Heu gleich; im Frühjahre dagegen kann dieselbe Menge Kartoffeln nur die Stelle von einem halben Pfunde Heu vertreten. Daraus erhält man als Aequivalent der in der Erde aufbewahrten Kartoffeln 400.

Bei Bestimmung des in einem guten Getreideboden angebauten Weizens habe ich gefunden, dass sein Aequivalent durch 49 dargestellt werden muss, welche Zahl mit der von Block angenommenen, welche 27 ist, in Widerspruch steht. Damals kannte ich kein anderes praktisches Aequivalent; seitdem aber

habe ich erfahren, dass verschiedene Praktiker Zahlen angegeben haben, die mit dem theoretischen Resultate besser übereinstimmen.

Petri nimmt 52 als Aeq. des Weizens an,
Krantz 44,
Meyer 46,
Pabst 40.

Block's Aequivalent, mit dem von mir abgeleiteten verglichen, schien Einigen weit wahrscheinlicher, so dass man dem Weizen ein sehr grosses Ernährungsvermögen zuschrieb. Im Allgemeinen ist man immer geneigt, die Substanzen als sehr nahrhaft zu betrachten, die gewöhnlich als Nahrungsmittel dienen. Es ist Thatsache, dass die Kartoffeln, die Getreidekörner nicht sehr nährend sind. Wenn die kräuterfressenden Thiere mit solchen Nahrungsmitteln gefüttert und dadurch satt werden, so rührt diess davon her, dass ihre Organisation ihnen gestattet, eine beträchtliche Menge davon zu verzehren. Diese nämlichen Nahrungsmittel würden aber nicht mehr hinreichen, um das Leben von Thieren zu erhalten, welche eine verschiedene Organisation besitzen. Ich zweifle sehr daran, dass der Mensch sich einzig und allein vom Brode nähren könne. Ich weiss recht wohl, dass man Länder anführt, wo die Kartoffeln und der Reis die ausschliessliche Nahrung der Bewohner ausmachen; diese Anführungen schienen mir nicht vollständig zu sein. Im Elsass z. B. verbinden die Bauern immer mit den Kartoffeln eine sehr bedeutende Menge geronnener Milch. Einige Reisende haben erzählt, dass die Indianer in den höhern Regionen der Anden blos von Kartoffeln leben. Diess ist nicht richtig. Zu Quito ist das tägliche Nahrungsmittel des Volkes der Locro, ein Gericht, das aus gekochten Kartoffeln und einer bedeutenden Menge Käse besteht.

Der Reis wird auch als eins der nährendsten Nahrungsmittel gerühmt. Ich habe lange in Ländern gelebt, die Reis erzeugen, und gerade darum bin ich weit entfernt, ihn als kräftiges Nahrungsmittel zu betrachten. Ich sah ihn immer im gewöhnlichen Leben die Stelle des Brodes vertreten, und wenn man kein Fleisch zu demselben isst, so wird er mit Milchspeisen gegessen. Ich befinde mich hier, wie ich wohl weiss, mit mehreren Gelehrten im Widerspruche, deren Meinungen für mich grosses Gewicht haben; aber das Ernährungsvermögen des Reises verdient eine tiefere Untersuchung, weil er ein Nahrungs-

mittel ist, das, obwohl bereits in allgemeinem Gebrauch, auch jetzt bei dem Militär eingeführt wird. Man hört nicht auf, zu wiederholen, dass der Reis die einzige Nahrung der Ostindier sei. Es scheint jedoch nicht, dass diess wirklich ganz der Fall ist. Ich werde zu diesem Zwecke die Bemerkungen eines sehr unterrichteten Arztes anführen, der während seines Verweilens in Ostindien die Sitten und Gewohnheiten der Bewohner von Pondichery sorgfältig studirt hat. Ueber ihre Nahrungskost berichtet Lequerri Folgendes:

„Die Nahrung der Ostindier ist fast ganz Pflanzenkost. Der Reis macht die Grundlage derselben aus. Die geringeren Kasten allein essen Fleisch. Alle essen Kari. Das Kari besteht aus Fleisch von Fischen oder Hülsenfrüchten und wird mit Reis gemengt, der mit sehr wenig Wasser gekocht ist. Man muss die Ostindier haben essen sehen, um sich eine Vorstellung von der ungeheuren Menge Reis zu machen, die sie verschlingen. Es würde für Europäer unmöglich sein, auf einmal so viel zu essen. Sie finden auch, dass der Reis sie nicht nährt, und bedienen sich allgemein des Brodes.“

Zufolge dieser Benachrichtigung, die mich in meiner nicht sehr vortheilhaften Meinung von der Nahrhaftigkeit des Reises bestärkt hat, glaubte ich den darin enthaltenen Stickstoff bestimmen zu müssen.

5,715 Gr. Reis verloren bei dem Trocknen 0,77 Wasser, was = 0,134.

0,600 Gr. getrockneter Reis gaben 7 Cubikcentimeter Stickstoff bei einer Temperatur von 9,5° und einem Barometerstande von 0,750.

Der getrocknete Reis enthält 0,0139 Stickstoff; im gewöhnlichen Zustande 0,0120.

Man sieht, dass diese Substanz kaum stickstoffhaltiger ist als das Heu von Wiesen.

Wenn man das Aeq. des Ernährungsvermögens des Weizens darstellt durch 100, so ist

das Aequivalent des Reises	177;
— — der Erbsen	67;
— — der Bohnen	56;
— — der Linsen	57.

Die Theorie lehrt daher, dass bei der Ernährung 1 Kilogramm Bohnen die Stelle von mehr als 3 Kilogrammen Reis

vertreten kann. Diese Folgerung ist rein theoretisch; sie ist aber dessen ungeachtet von der Art, dass sie Experimentaluntersuchungen über das Ernährungsvermögen des Reises veranlassen muss.

Der Unterschied, welcher zwischen dem theoretischen Aequivalente des Klees und der durch Beobachtung erhaltenen Zahl besteht, veranlasst mich gleichfalls, auf diese Futterart zurückzukommen. Ehe ich aber den Klee von 1837 untersuchte, glaubte ich den Stickstoff des Heues von demselben Jahre bestimmen zu müssen.

Dieses Heu enthält trocken:

Stickstoff 0,0130; im gewöhnlichen Zustande 0,0115.

Im Jahre 1836 hatte ich:

0,0118; 0,0104.

Diese Resultate weichen sehr wenig von einander ab. Indessen werde ich die letztere Bestimmung zur Berechnung der Aequivalente der neuerlich untersuchten Substanzen, so wie derer annehmen, die während desselben Jahres geerntet wurden.

In der Tabelle No. 1 habe ich alle Einzelheiten der Versuche zusammengestellt. Neben die theoretischen Aequivalente stelle ich die praktischen, die sich denselben am meisten nähern.

1) und 2) Der in der Blüthe befindliche Klee wurde den 10. August gemäht. Diese neuen Resultate stimmen mit den vorigen überein und bestimmen das Ernährungsvermögen des Klees höher als es durch die Praxis geschehen ist.

3) Grummet. Gewöhnlich glaubt man, dass das Grummet nicht so nährend sei als das Heu der ersten Ernte. Indessen hat man zu Bechelbrunn Gründe, anders darüber zu denken. Das Grummet enthält wenig holzige Theile, und bei der Fütterung der Kühe wurde es mit Vortheil statt des Heues angewendet. Block theilt übrigens die gewöhnliche Meinung nicht, er setzt das Aequivalent des Grummets auf 93.

4) Blätter von Runkelrüben. Hinsichtlich dieser Futterart ist die Theorie mit der Praxis ganz im Widerstreit. Die Theorie ist hier offenbar im Unrecht. Wir betrachten hier die Blätter der Runkelrüben als eine gefährliche Futterart; die Kühe, welche davon fressen, bekommen sogleich die Diarrhöe. Wir lassen diese Blätter als Dünger auf dem Runkelrübenfelde.

4—5) Die Blätter der Pappeln und Eichen wurden im Au-

gust eingesammelt. Ich führe diesen Umstand an, weil der Zeitpunct dieser Einsammlung grossen Einfluss auf ihre nährenden Eigenschaften hat.

6) Die untersuchten Kleien sind von erster Qualität. Man kann Kleien erhalten, die weit weniger reich an Mehl sind.

In einer Tabelle No. 2 habe ich alle theoretischen Aequivalente zusammengestellt, die ich nach den praktischen Aequivalenten, welche ich mir verschaffen konnte, bestimmt habe. Bei Entwerfung dieser Tabelle zog ich die Werke von Thaer und Schwertz, und vornehmlich eine von Antoine, Professor zu Roville, herausgegebene vortreffliche Tabelle zu Rathe. Um die Verhältnisse, welche zwischen dem Ernährungsvermögen der Futterarten bestehen, desto leichter zu begreifen, stelle ich das Aequivalent des Heues durch 10 dar.

Wahrscheinlich muss man die oft sehr grossen Unterschiede zwischen dem Aequivalente derselben Substanz ihrem mehr oder weniger wässrigen Zustande beimessen. Die Natur des Bodens, eine mehr oder weniger feuchte Zeit des Jahres, das Klima müssen als eben so viele Ursachen betrachtet werden, welche auf die Menge des in den Pflanzen enthaltnen Wassers und folglich auf ihre Eigenschaft zu ernähren Einfluss haben. Um wahrhaft vergleichbare Resultate zu erhalten, müsste man zuvor die Menge der in den der Untersuchung unterworfenen Nahrungssubstanzen enthaltenen Feuchtigkeit in Vergleich mit dem Verhältnisse ihrer Eigenschaft zu nähren bestimmen, und das Aequivalent, welches sich aus der Beobachtung ableiten liesse, müsste auf das des trocknen Futters zurückgeführt werden. Verfährt man auf diese Weise, so zweifle ich nicht, dass der Mangel an Uebereinstimmung, der oft bei dem Aeq. einer und derselben Substanz besteht, welche durch mehrere Beobachter bestimmt wurde, grösstentheils verschwinden würde.

In der Absicht, Untersuchungen dieser Art zu erleichtern, habe ich die Tabelle No. 3 entworfen. Man findet darin die theoretischen Aequivalente der bei 100° getrockneten Substanzen zusammengestellt. Wenn man mit einiger Aufmerksamkeit die in dieser Tabelle befindlichen Zahlen untersucht, so erkennt man bald, dass es möglich ist, die Futterarten nach ihrem Gehalte an Nahrungsstoff einzutheilen, indem man Gruppen bildet, in denen man die Substanzen vereinigt, welche fast die näm-

liche Menge Stickstoff enthalten. Man kann z. B. in eine und dieselbe Reihe die Heusorten zusammenstellen, indem man darunter die Blätter der Hülsenfrüchte, das Hirsenstroh, die Weizenspreu begreift. Alle diese Substanzen enthalten 0,013 bis 0,019 Stickstoff. Das Wickenheu macht jedoch eine Ausnahme davon.

Man kann gleichfalls die eigentlichen Stroharten zusammenstellen, in denen der Stickstoff von 0,002 bis 0,005 wechselt.

Die Blätter, die Knollen, die Wurzelarten, die Getreidekörner und die Weizenkleien, welche alle ungefähr 0,02 Stickstoff enthalten, können sehr gut zusammengestellt werden.

Die letzte Gruppe endlich würden die Körner der Hülsenfrüchte ausmachen, welche 0,042 bis 0,055 Stickstoff enthalten. Zu diesen würden das Kraut, der Kohlrabi und die Oelkuchen kommen.

Zu dieser Classification der Nahrungssubstanzen, welche den Thieren gegeben werden, habe ich die Tabelle No. 4 entworfen, in der man eines Theiles die in den getrockneten Substanzen enthaltene mittlere Menge Stickstoff und andern Theiles das dieser Menge entsprechende Aequivalent findet. Ich glaube, dass diese Tabelle für die Praxis hinreicht. Zwar muss man, um sich ihrer zu bedienen, immer die Feuchtigkeit des Futters bestimmen, dessen Aequivalent man aufsuchen will; diese Vorsicht ist aber, wie ich bereits gezeigt habe, unerlässlich, um vergleichbare Resultate zu erhalten.

Tabelle No. 1.

Substanzen.	Dem Trocknen unterworfene Gewichtsmengen	Wasser, während des Trocknens verloren	Wasser, in 1 Th. der Substanz enthalten	Der Analyse unterworfene Menge	Erhaltener Stickstoff	Temperatur	Barometerstand	Stickstoff in der trocknen Substanz	Stickstoff in der nicht getrockneten Substanz	Theoretische Aequivalente	Praktische Aequivalente	Schriftsteller, welche die praktischen Aequivalente gegeben haben.
	Gram.	Gram.		Gram.	Cubc.	Grad.	Meter.					
Heu	10,000	1,12	0,112	0,6	7,0	10,0	0,745	0,0143	0,0115	100	100	
Klee in der Blüthe 1)	3,05	0,39	0,101	0,6	8,7	8,0	0,727	0,0170	0,0154	75	90	Thaer, Petri, Crud.
Klee in der Blüthe, grün 2)	10,00	8,02	0,802	—	—	—	—	--	0,0034	338	425	Pabst.
Grummet	2,14	0,36	0,169	0,6	9,5	10,5	0,745	0,0185	0,0154	75	93	Block.
Wicken in der Blüthe	3,30	0,33	0,100	—	—	—	—	—	—	38	90	Crud.
Erbsenstroh	4,70	0,40	0,085	0,6	10,0	10,5	0,744	0,0195	0,0179	64	90	Pohl.
Hirsenstroh	4,05	0,77	0,190	0,6	5,0	10,0	0,732	0,0096	0,0078	147	250	Petri.
Buchweizenstroh	2,07	0,28	0,116	0,5	2,3	9,5	0,745	0,0054	0,0048	240	200	Petri.
Stängel und Blätter der Erdäpfel *(topinambour)*	20,00	17,22	0,864	0,5	11,7	9,5	0,728	0,0270	0,0037	311	325	Pabst.
Lindenblätter	10,00	5,50	0,550	0,6	17,0	9,0	0,731	0,0325	0,0146	79	73	Block.
Blätter d. Canadischen Pappel 4)	10,00	5,85	0,625	0,6	12,0	10,0	0,728	0,0229	0,0086	134	67	Block.
Eichenblätter 5)	20,00	11,47	0,574	0,6	11,5	10,0	0,729	0,0216	0,0092	125	83	Block.
Mohrrübenblätter	20,00	14,19	0,709	0,6	15,3	9,5	0,728	0,0294	0,0085	135	—	
Kartoffelkraut	26,00	22,34	0,859	0,5	9,5	10,0	0,745	0,0229	0,0032	359	300	Petri.
Runkelrübenblätter	14,05	11,85	0,851	0,5	19,0	7,5	0,745	0,0451	0,0067	172	600	Block, Crud, Pabst.
Alte Kartoffeln	20,00	15,35	0,768	0,6	6,0	7,0	0,731	0,0118	0,0028	411	400	Block.
Kohlrabi	20,00	18,18	0,909	0,5	19,5	11,0	0,743	0,0456	0,0042	276	300	Weber.
Leinkuchen	5,73	0,76	0,134	0,5	25,3	9,0	0,750	0,0600	0,0520	22	42	Block.
Schlesische weisse Runkelrübe	20,00	17,13	0,856	0,6	7,5	9,5	0,728	0,0143	0,0021	548	220	De Dombasle.
Weizenkleie 6)	3,48	1,29	0,371	0,6	11,0	9,5	0,750	0,0218	0,0136	85	105	Block.
Weizenspreu	1,72	0,13	0,076	0,6	5,0	10,5	0,728	0,0094	0,0085	135	160	Block.
Linsenstroh	3,92	0,36	0,092	0,6	5,7	10,5	0,743	0,0011	0,0101	114	130	Thaer.

Tabelle No 2. — Aequivalente der Nahrungsstoffe nach:

Namen der Nahrungsmittel.	Theorie.	Block.	Petri.	Thaer.	Pabst.	Meyer.	Flotow.	Pohl.	Rieder.	Gemerhausen	Crud.	Weber.	De Dombasle.	Krantz.	Schwertz.	Schnee.	Midleton.	Murre.
Heu	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	—
Klee in der Blüthe geschnitten	8	10	9	9	10	—	—	10	—	—	9	—	—	—	10	—	—	—
Klee in der Blüthe, grün	34	43	—	45	42	—	50	45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Luzerne	8	—	9	9	10	—	—	—	9	9	9	9	9	9	9	9	—	—
Luzerne grün	35	43	—	45	—	—	50	45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Grummet	8	11	10	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	9	—	—	—
Weizenstroh	52	20	36	45	30	15	18	—	50	50	—	—	—	—	—	50	—	—
Roggenstroh	61	20	50	67	35	15	18	—	—	66	—	—	—	—	—	67	—	—
Gerstenstroh	52	19	18	40	20	15	18	—	—	15	—	—	—	—	40	15	—	—
Haferstroh	55	20	20	40	20	15	18	—	—	19	—	15	—	—	40	18	—	—
Buchweizenstroh	24	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19	—	—
Hirsenstroh	15	—	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Linsenstroh	11	16	20	13	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Erbsenstroh	6	16	20	13	15	15	20	9	—	—	—	—	—	—	—	14	—	—
Kartoffelkraut	36	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mohrrübenblätter	13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Blätter der Erdäpfel (*topinambour*) mit Stängeln	31	—	—	32	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Blätter der Runkelrüben	17	60	—	—	60	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—
Lindenblätter	8	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Eichenblätter	13	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Blätter der Canadischen Pappel	13	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Neue Kartoffeln	28	22	20	20	20	15	25	20	—	—	—	21	9	13	20	—	—	—
Alte Kartoffeln	41	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Erdäpfel (*topinambour*)	25	21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Fortsetzung der vorigen Tabelle.

Namen der Nahrungsmittel.	Theorie.	Block.	Petri.	Thaer.	Pabst.	Meyer.	Flotow.	Pohl.	Rieder.	Gemerhausen	Crud.	Weber.	De Dombasle.	Krantz.	Schwertz.	Schnee.	Midleton.	Murre.
Mohrrüben	35	37	25	30	25	23	—	27	27	27	26	27	31	27	27	—	34	—
Runkelrüben	40	37	40	46	25	25	30	—	—	46	26	—	26	—	33	—	—	—
Schlesische weisse Runkelrüben	55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22	—	—	—	—	—
Weisse Rüben *(navets)*	61	53	60	52	45	29	50	53	53	53	53	50	—	—	45	—	80	67
Kohlrabi *(colrave)*	28	30	20	—	—	—	—	35	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—
Weisskohl	37	—	43	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wickenstroh	7	—	—	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16	—	—	—
Wicken	2	3	5	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Weisse Bohnen *(féveroles)*	2	3	5	—	4	5	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Erbsen	3	3	5	—	4	5	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schminkbohnen *(haricots)*	2½	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Linsen	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mais	6	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Buchweizen	5	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Weizen	5	3	5	6	—	5	—	—	—	—	—	—	—	4	4	—	—	—
Roggen	5	3	5½	—	5	5	4	4	5	—	—	—	—	6½	—	5	—	—
Gerste	6	3	6	—	5	5	—	—	5	—	—	—	5	—	—	—	—	—
Hafer	5	4	7	—	6	—	—	5	5½	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Weizenmehl	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Gerstenmehl	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Weizenkleien	9	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Weizenspreu	14	16	—	—	—	—	—	17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Oelkuchen von Rübsen und Lein	2	4	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—

Tabelle No. 3.

Substanzen bei 100° getrocknet.	Stickstoffgehalt.	Aequivalente: trockn. Heu=10.	Substanzen bei 100° getrocknet.	Stickstoffgehalt.	Aequivalente: trockn. Heu=10.
Heu	0,0130	10,0	Mohrrüben . . .	0,0240	5,4
Klee in der Blüthe	0,0170	7,6	Runkelrüben . .	0,0270	4,8
Wicken in der Blüthe	0,0336	3,9	Schlesische Runkelrüben	0,0143	9,1
Luzerne	0,0166	7,8	Weisse Rüb. (*navets*)	0,0220	5,9
Grummet	0,0185	7,0	Kohlrabi	0,0466	2,8
Weizenstroh . .	0,0030	43,3	Weisse Bohnen (*féveroles*) . . .	0,0550	2,4
Roggenstroh . .	0,0020	65,0	Erbsen	0,0408	3,2
Haferstroh . . .	0,0036	36,1	Schminkbohnen (*haricots*)	0,0430	3,3
Gerstenstroh . .	0,0026	50,0	Linsen	0,0440	2,9
Wickenstroh . .	0,0157	8,3	Wicken	0,0513	2,5
Buchweizenstroh .	0,0054	24,1	Mais	0,0200	6,5
Linsenstroh . . .	0,0111	11,8	Buchweizen . .	0,0240	5,4
Erbsenstroh . . .	0,0195	6,7	Weizen	0,0238	5,5
Hirsenstroh . . .	0,0096	13,5	Roggen	0,0229	5,7
Weisskohl . . .	0,0370	3,5	Gerste	0,0202	6,5
Blätter der Runkelrüben	0,0462	2,8	Hafer	0,0222	5,9
Blätter der Mohrrüben	0,0294	4,4	Weizenmehl . .	0,0260	4,5
Kartoffelkraut . .	0,0229	5,7	Gerstenmehl . . .	0,0220	5,9
Blätter der Canadischen Pappel .	0,0229	5,7	Weizenkleien . .	0,0218	6,0
Eichenblätter . .	0,0216	6,0	Oelkuchen (*tourteau de colza*) . . .	0,0550	2,4
Erdäpfelkraut . .	0,0270	4,8	Leinkuchen (*tourteau de lin*)	0,0600	2,2
Neue Kartoffeln .	0,0180	7,2			
Alte Kartoffeln .	0,0118	11,0			
Erdäpfel (*topinambour*)	0,0220	5,9			

Tabelle No. 4.

Getrocknete Substanzen.	Mittlerer Stickstoffgehalt.	Mittlere Aequivalente. trockn. Heu=10.
Erste Gruppe.		
Heuarten: Wiesenheu, Kleeheu, Luzernheu, Grummet. Strohsorten: Linsenstroh, Erbsenstroh, Hirsenstroh, Wickenstroh. Weizenspreu.	0,0145.	10.
Zweite Gruppe.		
Weizenstroh, Roggenstroh, Haferstroh, Gerstenstroh, Buchweizenstroh.	0,0033.	44.
Dritte Gruppe.		
Blätter: Mohrrübenblätter, Kartoffelkraut, Blätter der Canadischen Pappel, Eichenblätter, Erdäpfelkraut. Kartoffeln, Erdäpfel, Mohrrüben, Runkelrüben, weisse Rüben, Mais, Buchweizen, Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Weizenkleien.	0,0230.	6.
Vierte Gruppe.		
Weisse Bohnen, Erbsen, Schminkbohnen, Linsen, Wicken. Kohl, Kohlrabi. Oelkuchen.	0,0480.	3.

kung einer schwachen Säure bei niedriger Temperatur und dann die Wirkung dieser allmählig durch Abdampfung concentrirten Säure bei einer höheren Temperatur untersuchen.

Wenn man zu 10 Theilen Galle, die in 100 Theilen Wasser aufgelöst sind, 10 Theile Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt, so trübt sich die Flüssigkeit ein wenig. Diess rührt von dem Fällen eines Theiles der schleimigen Substanz her. Lässt man die filtrirte Flüssigkeit bei einer nicht sehr hohen Temperatur, z. B. über einem Wasserbade in einer sehr weiten Abdampfschale, abdampfen, so erscheint bald eine dunkelgrüne ölige Substanz auf der Oberfläche und setzt sich an den Wänden ab, und die Flüssigkeit trübt sich ein wenig. Sich selbst überlassen, wird sie, wenn sich ihr Volumen bis auf die Hälfte vermindert hat, nach Verlauf einiger Stunden durchsichtig und setzt einen bouteillengrünen Körper ab, welcher sich durch Decantiren leicht abscheiden lässt. Weisse Flocken von Margarinsäure bedecken die Oberfläche der Auflösung.

Der Absatz hat die Consistenz geronnenen Olivenöls, sein Geschmack ist sehr bitter, seine Farbe dunkelgrün. Im Wasser löst er sich völlig auf; die Auflösung trübt sich aber bald. Mit Aetzkali behandelt, giebt er Ammoniak. Mit kohlensaurem Baryt bis zur völligen Neutralisirung der Chlorwasserstoffsäure geschüttelt, hat er eine sehr deutliche saure Reaction und lässt auf einem Platinbleche nach seiner Verbrennung eine sehr voluminöse Kohle und eine alkalische Asche zurück; diese ist Aetzbaryt.

Der übrige Theil der Auflösung, durch Filtriren von der Margarinsäure abgesondert und von Neuem bis auf die Hälfte abgedampft, giebt eine neue Menge derselben Substanz, welche eben so wie der erste Absatz abgeschieden wird.

Wenn man aber den übrigen Theil der Flüssigkeit immer in kochendem Wasser und in einem Kolben erwärmt, worin die Abdampfung weit geringer und die Temperatur höher ist, so ändern sich jetzt, da die Säure concentrirter geworden ist, die Producte. Wir sehen zwar die grüne ölige Substanz sich von der Flüssigkeit absondern; sie wird aber allmählig dick und bräunt sich, die Flüssigkeit wird milchig, eine Substanz von dunkler Mahagonyfarbe vereinigt sich zu grossen Tropfen oder

zu nicht sehr flüssigen Platten, welche beim Erkalten fest werden und sich an die Wände des Gefässes anhängen.

Dieser Körper zeigt ganz dieselben Charaktere wie das Gallenharz Gmelin's. Er ist in der Kälte fest, brüchig, sehr zerreiblich und sehr dicht. Seine Farbe ist mehr oder weniger dunkelbraun, sein Geschmack sehr bitter. Er ist in kaltem oder warmem Wasser unlöslich. In letzterm wird er flüssig, bleibt aber immer sehr dick. Mit einer Auflösung von Aetzkali erhitzt, verbindet er sich mit der Base ohne Ammoniakentwickelung. Die Verbindung schwimmt auf dem überschüssigen Alkali unter der Gestalt eines Magma's von der Farbe des Mahagony's.

Beim Abdampfen des übrigen Theiles der Auflösung erhält man eine neue Menge dieses Körpers, nachher eine reichliche Krystallisation von Kochsalz, und endlich giebt die dick und schwarz gewordene Flüssigkeit schöne prismatische, weisse und durchsichtige Krystalle. Diess ist die von Gmelin entdeckte und unter dem Namen Taurin beschriebene stickstoffhaltige Substanz. Fasst man jetzt die Producte der Operation zusammen, so findet man vier: 1) Eine flüssige stickstoffhaltige, in Wasser lösliche Substanz; 2) eine feste, nicht stickstoffhaltige, in Wasser unlösliche Substanz; 3) Chlornatrium; 4) Taurin. Ein einziger Versuch aber vereinfacht die Erklärung der Erscheinungen; denn die zuerst abgeschiedene Substanz, im Wasserbade mit ihrem Gewichte mit Wasser verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, zersetzt sich vollkommen in die braune feste, nicht stickstoffhaltige und in Wasser unlösliche Substanz und in Taurin, das beim Abdampfen krystallisirt.

Die Wirkung der Salzsäure scheint jetzt leicht zu erklären. Verdünnt, sonderte sie den sauren stickstoffhaltigen Körper und die Margarinsäure von dem Natron, mit dem sie wahrscheinlich verbunden waren. Der erstere, in der Salzsäure unlöslich, wird gefällt, die zweite sondert sich in Gestalt von Krystallen ab. Wenn nachher die Säure concentrirter geworden ist, so reagirte sie auch auf den stickstoffhaltigen Körper und zersetzte ihn. Wenn man daher gleich anfangs Chlorwasserstoffsäure entweder in concentrirtem Zustande oder in grossem Ueberschusse anwendete, so müsste die ganze Galle in Chlor-

man neutrales schwefelsaures Eisenoxyd zu einer wässrigen Auflösung von Chondrin, das mit Alkohol gereinigt worden, so bildet sich kein Coagulum wie beim Leim, sondern ein reichlicher Niederschlag. Ich sammelte diesen und wusch ihn aus, bis das Waschwasser nicht mehr auf salpetersauren Baryt wirkte, und trocknete ihn bei 120°.

0,514 gaben beim Verbrennen 0,035 Eisenoxyd oder 6,81 p.C.

0,577, in Salzsäure aufgelöst und durch ein Barytsalz gefällt, gaben 0,091 schwefelsauren Baryt oder 5,60 Schwefelsäure.

Die Zusammensetzung des Salzes ist also:

Eisenoxyd	6,81	12,41
Schwefelsäure	5,60	
Chondrin		87,59
		100,00.

Nimmt man an, dass 1 At. Chondrin sich mit 2 At. $\dddot{F}_2\ \dddot{S}_3$ verbindet, so ist das Atomgewicht des Chondrins 48840.

Die Versuche, welche ich über andere thierische Substanzen bekannt zu machen gedenke, werden die Zweifel, welche man über die Grösse des Atomgewichtes des Chondrins hegen könnte, und die ich selbst theilte, heben. Es ist nicht das einzige Beispiel dieser Art. (Aus dem *Natuur- en Scheikundig Archief, D. 5 u. 6.*

XVII.

Literarische Nachweisungen.

Repertorium f. d. Pharm. Herausg. zu München v. Dr. Buchner. Zweite Reihe. Bd. XVI. Heft 2.

Versuche über die entfärbende Kraft der thierischen Kohle. Von Bartenstein.

Nachträgl. Versuche über Storax calamita. Von H. Reinsch.

Ueber arsenhaltiges Magister. Bismuthi. Von H. Reinsch.

Polytechn. Journ. Von Dingler u. s. w. Bd. 69. 1. Augh. Dassel be. 2. Augustheft.

Ueber einen verbesserten Gasofen. Von Whrigt. (Uebersetz.)

Ueber eine elektro-chemische Behandlung der Silber-, Kupfer- und Bleierze. Von Becquerel. (Auszug.)

Ueber die Mittel zur Entdeckung des Kartoffelsatzmehles und des Mehles der Hülsenfrüchte im Weizenmehle. Von Cavalié. (Uebersetzung.)

XVIII.

Ueber die Natur der Galle.

Von

H. DEMARÇAY.

(Ann. de Chim. et de Phys. Févr. 1838. p. 177.)

Wenige Substanzen haben die Aufmerksamkeit der Chemiker so sehr wie die Galle auf sich gezogen, und doch ist, ungeachtet der zahlreichen Arbeiten darüber, ihre Natur uns noch wenig bekannt. Von den alten Chemikern als eine Natronseife betrachtet, wurde sie unter den Händen ihrer Nachfolger ein Gemenge von mehr oder weniger indifferenten Substanzen, deren Anzahl aber ein jeder vermehrte. Die letzten Arbeiten Gmelin's stellen uns die Galle als aus zweiundzwanzig verschiedenen, fast lauter neutralen und wenig bekannten Körpern zusammengesetzt dar. Vorliegende Arbeit hat zum Zweck, die Meinung der erstern Chemiker aufrecht zu halten und zu zeigen, wie Zersetzungsproducte oft als integrirende Theile der Galle betrachtet wurden, von der wenigstens neun Zehntheile eine wirkliche Seife mit Natron zur Basis sind, die sich leicht zersetzen und wieder zusammensetzen lässt und die veränderliche, aber immer sehr geringe Mengen einer geringen Anzahl andrer Substanzen aufgelöst hält.

Alle meine Versuche wurden mit Galle angestellt, die in Porcellangefässen bis zur Trockne im Wasserbade abgedampft und durch Alkohol von der schleimigen Substanz abgeschieden war, welche 4 oder 5 Hundertel davon bildet und durch schwache Säuren und eine grosse Anzahl Salze zum Gerinnen gebracht wird. Ich zog es vor, sie vermittelst Alkohols abzusondern, welcher sie fast vollständig fällt und die Galle auf keine andere Weise verändert.

Diese Untersuchungen wurden zum grösseren Theile zu Giessen im Laboratorium des Professor Liebig angestellt, und ich bezeige ihm bei der Bekanntmachung derselben meine lebhafte Erkenntlichkeit für seine Aufmunterungen und guten Rathschläge.

Ueber die Wirkung der Säuren auf die Galle.

Der grössern Deutlichkeit wegen will ich zuerst die Wir-

kung einer schwachen Säure bei niedriger Temperatur und dann die Wirkung dieser allmählig durch Abdampfung concentrirten Säure bei einer höheren Temperatur untersuchen.

Wenn man zu 10 Theilen Galle, die in 100 Theilen Wasser aufgelöst sind, 10 Theile Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt, so trübt sich die Flüssigkeit ein wenig. Diess rührt von dem Fällen eines Theiles der schleimigen Substanz her. Lässt man die filtrirte Flüssigkeit bei einer nicht sehr hohen Temperatur, z. B. über einem Wasserbade in einer sehr weiten Abdampfschale, abdampfen, so erscheint bald eine dunkelgrüne ölige Substanz auf der Oberfläche und setzt sich an den Wänden ab, und die Flüssigkeit trübt sich ein wenig. Sich selbst überlassen, wird sie, wenn sich ihr Volumen bis auf die Hälfte vermindert hat, nach Verlauf einiger Stunden durchsichtig und setzt einen bouteillengrünen Körper ab, welcher sich durch Decantiren leicht abscheiden lässt. Weisse Flocken von Margarinsäure bedecken die Oberfläche der Auflösung.

Der Absatz hat die Consistenz geronnenen Olivenöls, sein Geschmack ist sehr bitter, seine Farbe dunkelgrün. Im Wasser löst er sich völlig auf; die Auflösung trübt sich aber bald. Mit Aetzkali behandelt, giebt er Ammoniak. Mit kohlensaurem Baryt bis zur völligen Neutralisirung der Chlorwasserstoffsäure geschüttelt, hat er eine sehr deutliche saure Reaction und lässt auf einem Platinbleche nach seiner Verbrennung eine sehr voluminöse Kohle und eine alkalische Asche zurück; diese ist Aetzbaryt.

Der übrige Theil der Auflösung, durch Filtriren von der Margarinsäure abgesondert und von Neuem bis auf die Hälfte abgedampft, giebt eine neue Menge derselben Substanz, welche eben so wie der erste Absatz abgeschieden wird.

Wenn man aber den übrigen Theil der Flüssigkeit immer in kochendem Wasser und in einem Kolben erwärmt, worin die Abdampfung weit geringer und die Temperatur höher ist, so ändern sich jetzt, da die Säure concentrirter geworden ist, die Producte. Wir sehen zwar die grüne ölige Substanz sich von der Flüssigkeit absondern; sie wird aber allmählig dick und bräunt sich, die Flüssigkeit wird milchig, eine Substanz von dunkler Mahagonyfarbe vereinigt sich zu grossen Tropfen oder

zu nicht sehr flüssigen Platten, welche beim Erkalten fest werden und sich an die Wände des Gefässes anhängen.

Dieser Körper zeigt ganz dieselben Charaktere wie das Gallenharz Gmelin's. Er ist in der Kälte fest, brüchig, sehr zerreiblich und sehr dicht. Seine Farbe ist mehr oder weniger dunkelbraun, sein Geschmack sehr bitter. Er ist in kaltem oder warmem Wasser unlöslich. In letzterm wird er flüssig, bleibt aber immer sehr dick. Mit einer Auflösung von Aetzkali erhitzt, verbindet er sich mit der Base ohne Ammoniakentwickelung. Die Verbindung schwimmt auf dem überschüssigen Alkali unter der Gestalt eines Magma's von der Farbe des Mahagony's.

Beim Abdampfen des übrigen Theiles der Auflösung erhält man eine neue Menge dieses Körpers, nachher eine reichliche Krystallisation von Kochsalz, und endlich giebt die dick und schwarz gewordene Flüssigkeit schöne prismatische, weisse und durchsichtige Krystalle. Diess ist die von Gmelin entdeckte und unter dem Namen Taurin beschriebene stickstoffhaltige Substanz. Fasst man jetzt die Producte der Operation zusammen, so findet man vier: 1) Eine flüssige stickstoffhaltige, in Wasser lösliche Substanz; 2) eine feste, nicht stickstoffhaltige, in Wasser unlösliche Substanz; 3) Chlornatrium; 4) Taurin. Ein einziger Versuch aber vereinfacht die Erklärung der Erscheinungen; denn die zuerst abgeschiedene Substanz, im Wasserbade mit ihrem Gewichte mit Wasser verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, zersetzt sich vollkommen in die braune feste, nicht stickstoffhaltige und in Wasser unlösliche Substanz und in Taurin, das beim Abdampfen krystallisirt.

Die Wirkung der Salzsäure scheint jetzt leicht zu erklären. Verdünnt, sonderte sie den sauren stickstoffhaltigen Körper und die Margarinsäure von dem Natron, mit dem sie wahrscheinlich verbunden waren. Der erstere, in der Salzsäure unlöslich, wird gefällt, die zweite sondert sich in Gestalt von Krystallen ab. Wenn nachher die Säure concentrirter geworden ist, so reagirte sie auch auf den stickstoffhaltigen Körper und zersetzte ihn. Wenn man daher gleich anfangs Chlorwasserstoffsäure entweder in concentrirtem Zustande oder in grossem Ueberschusse anwendete, so müsste die ganze Galle in Chlor-

natrium, Taurin und die feste, nicht stickstoffhaltige Substanz zersetzt werden.

Die Schwefelsäure und Phosphorsäure wirken ganz auf dieselbe Weise. Die Weinsteinsäure und Oxalsäure scheiden blos Margarinsäure ab, wenigstens setzt sich die stickstoffhaltige Säure nicht ab, und da sie in diesen Säuren oder ihren Verbindungen mit dem Natron unlöslich ist, so muss man daraus schliessen, dass die Galle nicht zersetzt wurde. Die Essigsäure äussert auf die Galle gar keine Wirkung. Die Salpetersäure zersetzt sie sehr leicht und bildet Stickstoffoxyd.

Wirkung der Alkalien auf die Galle.

Die Zersetzung der Galle durch die Alkalien ist einfach, die Producte derselben sind nicht sehr zahlreich und sind leicht zu bestimmen, die Operation muss aber sehr lange fortgesetzt werden, soll die Umwandlung vollständig erfolgen.

Wenn man 10 Theile Galle, in 50 Theilen Wasser aufgelöst, mit 10 Theilen Aetzkali sieden lässt, wobei man jedoch die Vorsicht gebraucht, das verdampfte Wasser zu ersetzen, so wird die Auflösung sehr schnell braun. Das Kali bildet anfangs mit der Galle ein öliges Magma von der Farbe des Mahagony's, das sich aus dem im Ueberschusse angewandten Alkali abscheidet. Das Magma wird aber bald durch letzteres zersetzt, und es zeigen sich in der Flüssigkeit gelbe Körner, welche sich beim Sieden zu Klümpchen von krystallinischem Aussehen vereinigen. Zugleich entwickelt sich ein ziemlich starker und unangenehmer Ammoniakgeruch. Das entwickelte Gas bräunt das gelbe Curcumapapier stark, mit Chlorwasserstoffsäure stösst es dicke weisse Dämpfe aus. Uebrigens erkennt man an seinem scharfen Geruche ziemlich deutlich das Ammoniak. Die Klümpchen nehmen allmählig zu, das Magma vermindert sich und die Zersetzung der Galle ist vollständig, wenn letzteres ganz verschwunden ist und die Ammoniakentwickelung aufgehört hat. Es bleibt alsdann nur eine braune Masse zurück, welche die alkalische Flüssigkeit bedeckt, in der sie unlöslich ist.

Dieser Körper ist in Wasser sehr löslich, die Säuren bilden in seiner Auflösung einen weissen, gelblichen, flockigen Niederschlag, welcher auf der Oberfläche eine feste, sehr porö-

zu nicht sehr flüssigen Platten, welche beim Erkalten fest werden und sich an die Wände des Gefässes anhängen.

Dieser Körper zeigt ganz dieselben Charaktere wie das Gallenharz Gmelin's. Er ist in der Kälte fest, brüchig, sehr zerreiblich und sehr dicht. Seine Farbe ist mehr oder weniger dunkelbraun, sein Geschmack sehr bitter. Er ist in kaltem oder warmem Wasser unlöslich. In letzterm wird er flüssig, bleibt aber immer sehr dick. Mit einer Auflösung von Aetzkali erhitzt, verbindet er sich mit der Base ohne Ammoniakentwickelung. Die Verbindung schwimmt auf dem überschüssigen Alkali unter der Gestalt eines Magma's von der Farbe des Mahagony's.

Beim Abdampfen des übrigen Theiles der Auflösung erhält man eine neue Menge dieses Körpers, nachher eine reichliche Krystallisation von Kochsalz, und endlich giebt die dick und schwarz gewordene Flüssigkeit schöne prismatische, weisse und durchsichtige Krystalle. Diess ist die von Gmelin entdeckte und unter dem Namen Taurin beschriebene stickstoffhaltige Substanz. Fasst man jetzt die Producte der Operation zusammen, so findet man vier: 1) Eine flüssige stickstoffhaltige, in Wasser lösliche Substanz; 2) eine feste, nicht stickstoffhaltige, in Wasser unlösliche Substanz; 3) Chlornatrium; 4) Taurin. Ein einziger Versuch aber vereinfacht die Erklärung der Erscheinungen; denn die zuerst abgeschiedene Substanz, im Wasserbade mit ihrem Gewichte mit Wasser verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, zersetzt sich vollkommen in die braune feste, nicht stickstoffhaltige und in Wasser unlösliche Substanz und in Taurin, das beim Abdampfen krystallisirt.

Die Wirkung der Salzsäure scheint jetzt leicht zu erklären. Verdünnt, sonderte sie den sauren stickstoffhaltigen Körper und die Margarinsäure von dem Natron, mit dem sie wahrscheinlich verbunden waren. Der erstere, in der Salzsäure unlöslich, wird gefällt, die zweite sondert sich in Gestalt von Krystallen ab. Wenn nachher die Säure concentrirter geworden ist, so reagirte sie auch auf den stickstoffhaltigen Körper und zersetzte ihn. Wenn man daher gleich aufangs Chlorwasserstoffsäure entweder in concentrirtem Zustande oder in grossem Ueberschusse anwendete, so müsste die ganze Galle in Chlor-

natrium, Taurin und die feste, nicht stickstoffhaltige Substanz zersetzt werden.

Die Schwefelsäure und Phosphorsäure wirken ganz auf dieselbe Weise. Die Weinsteinsäure und Oxalsäure scheiden blos Margarinsäure ab, wenigstens setzt sich die stickstoffhaltige Säure nicht ab, und da sie in diesen Säuren oder ihren Verbindungen mit dem Natron unlöslich ist, so muss man daraus schliessen, dass die Galle nicht zersetzt wurde. Die Essigsäure äussert auf die Galle gar keine Wirkung. Die Salpetersäure zersetzt sie sehr leicht und bildet Stickstoffoxyd.

Wirkung der Alkalien auf die Galle.

Die Zersetzung der Galle durch die Alkalien ist einfach, die Producte derselben sind nicht sehr zahlreich und sind leicht zu bestimmen, die Operation muss aber sehr lange fortgesetzt werden, soll die Umwandlung vollständig erfolgen.

Wenn man 10 Theile Galle, in 50 Theilen Wasser aufgelöst, mit 10 Theilen Aetzkali sieden lässt, wobei man jedoch die Vorsicht gebraucht, das verdampfte Wasser zu ersetzen, so wird die Auflösung sehr schnell braun. Das Kali bildet anfangs mit der Galle ein öliges Magma von der Farbe des Mahagony's, das sich aus dem im Ueberschusse angewandten Alkali abscheidet. Das Magma wird aber bald durch letzteres zersetzt, und es zeigen sich in der Flüssigkeit gelbe Körner, welche sich beim Sieden zu Klümpchen von krystallinischem Aussehen vereinigen. Zugleich entwickelt sich ein ziemlich starker und unangenehmer Ammoniakgeruch. Das entwickelte Gas bräunt das gelbe Curcumapapier stark, mit Chlorwasserstoffsäure stösst es dicke weisse Dämpfe aus. Uebrigens erkennt man an seinem scharfen Geruche ziemlich deutlich das Ammoniak. Die Klümpchen nehmen allmählig zu, das Magma vermindert sich und die Zersetzung der Galle ist vollständig, wenn letzteres ganz verschwunden ist und die Ammoniakentwickelung aufgehört hat. Es bleibt alsdann nur eine braune Masse zurück, welche die alkalische Flüssigkeit bedeckt, in der sie unlöslich ist.

Dieser Körper ist in Wasser sehr löslich, die Säuren bilden in seiner Auflösung einen weissen, gelblichen, flockigen Niederschlag, welcher auf der Oberfläche eine feste, sehr porö-

se und zerreibbare Kruste erzeugt hat. Aether löst dieselbe sehr gut auf und setzt beim Abdampfen weisse durchsichtige Krystalle ab. Sie sind in Wasser unlöslich, sehr löslich aber in Alkohol. Ihre Auflösung röthet das Lackmuspapier lebhaft, zersetzt die kohlensauren Salze, neutralisirt die Basen. Es ist eine wohl charakterisirte Säure.

Man erhält also zwei Producte durch die Zersetzung der Galle mittelst Kali: Ammoniak und eine Säure. Wenn aber, wie ich behauptet habe, die Galle nur eine Verbindung einer Säure mit Natron ist, so muss diese Säure, mit Kali behandelt, dieselben Producte wie die Galle geben. Wirklich zersetzt, wenn man die durch die Wirkung der verdünnten Säuren abgeschiedene stickstoffhaltige Säure mit Kali sieden lässt, sie sich in Ammoniak und in die beschriebene Säure.

Kalk, Baryt, Strontian zersetzen die Galle ebenfalls. Bleioxyd und seine basischen Salze wirken auf sie unter Entwicklung von Ammoniak. Man kann sich davon überzeugen, wenn man bei einer mässigen Hitze Bleiglätte und Galle digerirt und befeuchtetes Curcumapapier über die Oeffnung des Kolbens bringt.

Reaction der Bleisalze auf die Galle.

Gmelin hat bewiesen, dass die Bleisalze die Galle nur zum Theil fällen. Er wandte zuerst neutrales, nachher doppeltbasisches essigsaures Bleioxyd an, schied das im Ueberschusse vorhandene Blei durch Schwefelwasserstoff ab und erhielt einen weissen klebrigen, hinsichtlich seiner Reactionen indifferenten Rückstand, den er wegen seines zuckerartigen und bittern Geschmackes Gallenzucker nannte. Diess ist der bei uns unter dem Namen Picromel bekannte Körper. Ich wiederholte Gmelin's Versuche mit einigen geringen Veränderungen, und meine Resultate stimmen mit dem Vorhergehenden sehr wohl überein.

Zu einer wässrigen Auflösung von Galle setzte ich neutrales essigsaures Bleioxyd. Die Flüssigkeit blieb neutral oder nahm eine schwache saure Reaction an. Der Niederschlag war grün, anfangs flockig, zusammenklebend, er nahm beim Hinzusetzen von Wasser und bei freiwilligem Verdunsten der Auflösung zu. Ich schied ihn ab, wusch ihn durch Decantiren, ganz mit Wasser bedeckt, und liess Schwefelwasserstoff darauf

wirken. Ich erhielt Schwefelblei, obgleich die Wirkung des Gases langsam und mit Schwierigkeit erfolgte; es war mir aber unmöglich, dieses Sulfür von der klebrigen Flüssigkeit, in der es schwamm, abzuscheiden, es ging durch alle Filter hindurch. Ich nahm meine Zuflucht zu einem andern Verfahren. Ich zerrieb den Niederschlag in Alkohol, der ihn fast ganz auflöste und Schwefelwasserstoff entwickelte. Die Zersetzung war alsdann schnell und leicht, das Filtriren ging ganz gut von Statten. Ich dampfte den Alkohol bis zur Trockne ab, es blieb ein braunes Magma zurück, das stark sauer reagirte, sehr klebrig war, einen bittern Geschmack besass und im Wasser ein wenig löslich war. Mit Aetzkali behandelt gab mir dieser Körper Ammoniak und Krystalle der weiter oben erwähnten Säure. Die Chlorwasserstoffsäure verwandelt sie in Gmelin's Gallenharz und in Taurin.

Ich zersetzte auf dieselbe Weise den gelblich-weissen, sehr klebrigen Niederschlag, welchen ich durch zweifach-basisches essigsaures Bleioxyd erhielt. Das Product war ganz dasselbe. Alle seine Charaktere, alle seine Reactionen zeigten, dass es ganz mit der von dem ersten Niederschlage abgeschiedenen sauren stickstoffhaltigen Substanz übereinkommt.

Es blieb noch die Untersuchung des mittelst der Bleisalze nicht gefällten Theiles, des Picromels, übrig. Das im Ueberschuss vorhandene Bleioxyd schied ich vermittelst Schwefelwasserstoffes davon ab, dampfte es im Dampfbade bis zur Syrupsconsistenz ab und liess diesen Rückstand zwei Monate lang stehen. Ich erhielt keine Krystallisation, die Flüssigkeit reagirte immer ein wenig sauer, ohne Zweifel, weil sich ein wenig freie Essigsäure darin befand. Ich verdünnte sie mit Wasser, dampfte sie bis zur Trockne ab und neutralisirte nach Behandlung des Rückstandes mit destillirtem Wasser die wenige zurückbleibende Säure durch einige Tropfen Ammoniak. Ich setzte dann essigsaures Bleioxyd hinzu, und es bildete sich ein weisser klebender Niederschlag, der sich an die Wände des Gefässes anhing und ganz dem bei directer Behandlung der Galle mit diesem Salze erhaltenen ähnlich war.

Der Geschmack des Picromels war stark bitter, seine Farbe gelblich-weiss. Auf Platinblech erhitzt, schmolz er, blähte sich, entzündete sich bald, verbrannte mit einer sehr russigen Flamme

und liess, ganz wie die Galle, einen beträchtlichen Kohlerückstand, welcher mit einer bedeutenden Menge Natron gemengt war. Um mich davon zu überzeugen, dass es nichts Anderes sei, setzte ich zu einigen Grammen in Wasser aufgelöster Galle Essigsäure und nachher essigsaures Bleioxyd, erhielt aber keinen Niederschlag. Es war also die freie Säure, welche die Fällung verhinderte. Ich behandelte nachher dieses Picromel mit Chlorwasserstoffsäure und erhielt dieselben Producte wie mit der Galle, Chlornatrium darin einbegriffen. Uebrigens hatte Gmelin schon den Versuch angestellt und beschrieben. Das Aetzkali gab mir ebenfalls die erwarteten Producte.

Es blieb aber ein Einwand übrig. Warum hat das Picromel einen von dem der Galle verschiedenen zuckerartigen Geschmack? Ich kostete die beiden Körper sehr oft, liess sie mehrere Personen kosten, die darin fast keinen Unterschied fanden. Man nimmt eben so oft diesen vielmehr indifferenten als süssen Geschmack, wenn man die Galle kostet, wahr, als wenn man das Picromel kostet, und meistentheils hat man nur den bittern Geschmack. Dieser so flüchtige zuckerartige Geschmack hängt ohne Zweifel von der grösseren oder geringeren Empfindlichkeit des Theiles der Zunge oder des Gaumens, welcher mit der Substanz in Berührung kommt, von der genommenen Menge und von seiner Consistenz ab. In allen Fällen verschwindet er sehr schnell und es bleibt eine unerträgliche Bitterkeit zurück.

Zufolge dieser Thatsachen glaube ich, dass das Picromel nichts Anderes ist, als nicht gefällte Galle, und zwar aus leicht anzuführenden Gründen. Die Niederschläge, welche die Galle mit den Bleisalzen bildet, sind in Wasser durchaus nicht unlöslich, vornehmlich in dem, welches einen Ueberschuss von essigsaurem Bleioxyd enthält. Selbst wenn man den aus der Mutterlauge nach hinreichendem Zusatze von essigsaurem Bleioxyd erhaltenen Niederschlag gelinde abdampfen lässt, so löst er sich endlich ganz auf, und es bleibt ein durchsichtiger gelblicher Syrup zurück, welcher sich beim Einrühren in viel Wasser trübt. Nun setzt man aber immer einen Ueberschuss von Bleisalz zu, denn die letzten Theile bewirken nur eine geringe Trübung in der Flüssigkeit, und man muss viel davon zusetzen, wenn man nur erst in dem Augenblicke aufhört, wo sich nichts mehr bildet. Ausserdem ist dieser Niederschlag in freier Essigsäure sehr

löslich, und das käufliche essigsaure Bleioxyd enthält solche sehr häufig.

Ich habe übrigens bei Versuchen im Kleinen die ganze organische Substanz auf einmal von dem Natron abscheiden können. Ich fällte eine Unze Galle vermittelst neutralen schwefelsauren Kupferoxydes, das ich erhielt, indem ich das aufgelöste Salz mit Kupferoxydhydrat digerirte. Nach abermaliger Auflösung des Niederschlages in einem Ueberschusse von schwefelsaurem Kupferoxyd setzte ich im Ganzen zehnmal so viel Alkohol von 45° dem Umfange nach zu und liess es einige Stunden stehen. Das ganze Natron wurde als schwefelsaures Natron, eben so wie das im Ueberschusse vorhandene Kupfersalz gefällt. Die alkoholische Auflösung enthielt keine Spur von Natron mehr, mit Schwefelwasserstoff behandelt, gab sie dieselbe braune, stickstoffhaltige saure Substanz, welche ich schon durch die Wirkung verdünnter Säuren auf die Galle und durch Zersetzung der Bleisalze erhalten hatte.

Schlüsse.

Nachdem ich von der Wirkung der Säuren und der Alkalien auf die Galle Rechenschaft gegeben und die bei ihrer Fällung durch die Bleisalze vorkommenden Umstände dargelegt habe, ist es kaum nöthig, zu zeigen, welche Erscheinungen mich vermochten, sie als eine Seife mit Natron zur Basis zu betrachten. Ihre physischen Charaktere, ihre Gleichartigkeit, ihre zähe Consistenz, ihre ausserordentliche Löslichkeit in Wasser, ihr Vermögen, es zurückzuhalten oder sich desselben zu bemächtigen, und ausserdem die merkwürdigste Eigenschaft derselben, die Fette in grosser Menge aufzulösen, nähern sie so sehr diesen Körpern, dass die ersten Beobachter sie unter dieselben reihen mussten.

Bei den vorhergehenden Versuchen sieht man überall eine dieselben physischen und chemischen Charaktere besitzende Substanz wieder erscheinen, die bei ihrer Zersetzung immer die nämlichen, nicht sehr zahlreichen und leicht zu unterscheidenden Producte giebt. Ich wurde natürlich veranlasst, es zu versuchen, die Galle wieder herzustellen, indem ich die entweder durch die Wirkung der Säuren oder durch die Zersetzung der

Bleisalze davon abgeschiedene Substanz wieder mit Natron verband. Ich erhielt wirklich ein sehr bestimmtes Salz, welches alle Charaktere der Galle besass, dieselben Reactionen zeigte und das beim Glühen genau dieselbe Menge Natron zurückliess. Mit den Säuren, den Alkalien und den Bleisalzen behandelt, verhält es sich wie die Galle. Die Analogie zwischen den beiden Substanzen ist so gross, dass man in ihnen durchaus eine und dieselbe Zusammensetzung erkennen muss.

Liest man mit Aufmerksamkeit die Arbeiten über diesen Gegenstand, so findet man, wie diese eigenthümliche Säure der Galle in jedem Augenblicke wieder erscheint, sowohl isolirt und fast rein, wie in dem Gallenharze von Berzelius, als auch mehr oder weniger zersetzt, wie bei dem von Thénard und Gmelin.

Die Zersetzung der Galle ist so rein, so vollkommen, dass es unmöglich ist, wenn man sie gesehen hat, in dem Gallenharze und dem Taurin von Gmelin nicht Zersetzungsproducte zu erkennen.

Die Schwierigkeit, alle Substanzen ganz rein zu erhalten, und die noch grössere, neutrale Salze mit fetten Säuren von so schwachen Verwandtschaften zu erhalten, hinderte mich, die Einfachheit der Zersetzung analytisch darzuthun.

Ich gehe jetzt zur Beschreibung der eigenthümlichen Säure der Galle über, welche ich Choleïnsäure (*acide choléique*) (von χολή, Galle) genannt habe, so wie zu der ihrer drei Zersetzungsproducte: der festen, nicht stickstoffhaltigen Substanz, der ich den Namen Choloïdsäure (von χολοειδής, gallenähnlich, gallenartig) gegeben habe, des Taurins, und der krystallisirbaren, im Aether löslichen Säure, für die ich den Namen Cholsäure beibehalten habe, denn ich glaube, es ist derselbe Körper, den Gmelin unter diesem Namen beschrieben hat.

Choleïnsäure.

Die Choleïnsäure macht, mit Natron verbunden, zum Wenigsten neun Zehntheile der Rindsgalle aus. Obgleich sie sich leicht von diesem abscheiden lässt, ist es doch schwer, sie rein zu erhalten. Es giebt zwei Bereitungsarten derselben.

1) Man löst in 100 Theilen Wasser 10 Theile zuvor mit

Alkohol behandelter Galle auf, setzt zwei Theile Schwefelsäure, die mit 10 Theilen Wasser verdünnt sind, hinzu und lässt das Ganze in einer Schale bei einer gelinden Wärme abdampfen. Wenn sich die Flüssigkeit trübt und sich ölige Tröpfchen anfangen zu zeigen, lässt man sie erkalten und 8 bis 10 Stunden stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich Choleïnsäure in Gestalt eines grünen Magma's und von der Consistenz geronnenen Olivenöls abgeschieden. Die Flüssigkeit wird decantirt, filtrirt, um die Margarinsäure und das Cholesterin davon abzuscheiden, welche obenauf schwimmen, und man nimmt das Abdampfen auf dieselbe Weise bis zur Abscheidung einer neuen Menge Säure vor, welche man sich absetzen und abscheiden lässt. Man sammelt, bis die Auflösung bis auf den vierten Theil ihres Volumens sich vermindert hat. Später würde sie vielleicht mit Choloïdsäure gemengte Producte geben. Die mit ein wenig destillirtem Wasser gewaschenen Absätze werden zusammengenommen, in Alkohol aufgelöst und behutsam einige Tropfen Barytwasser zugesetzt, um die freie Schwefelsäure abzuscheiden. Die Auflösung, filtrirt und bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, wird mit Aether geschüttelt, der die wenige Margarinsäure, welche zurückbleiben könnte, wegnimmt. Diesen Aether scheidet man nachher ab, dampft so viel als möglich über dem Wasserbade ab, die Säure wird immer teigiger, man bringt sie noch warm unter den Recipienten der Luftpumpe und entfernt die Luft. Die Masse steigt auf, bläht sich sehr und lässt einen grossen Theil des darin enthaltenen Wassers fahren. Wenn man dieses Verfahren zwei- oder dreimal wiederholt, so erhält man die trockne Choleïnsäure als eine gelbe, sehr poröse und zerreibliche Masse. So bereitet enthält sie fast immer eine kleine Menge Natron, Baryt und den ganzen Farbstoff.

2) Das andere Verfahren besteht darin, dass man den Niederschlag zersetzt, welchen die Galle mit den Bleisalzen bildet. Man setzt neutrales essigsaures Bleioxyd im Ueberschusse zu der in 10 oder 15 Th. Wasser aufgelösten Galle und giesst nachher ein wenig Ammoniak zu, wodurch der Niederschlag sehr vermehrt wird. Man erwärmt ihn ein wenig, um ihn zum Schmelzen zu bringen, decantirt und wäscht ihn durch Reiben in kleinen Mengen Wasser. Nachher wendet man die Behandlung mit siedendem Alkohol an, welcher ein saures Salz auflöst, ein

basisches Salz und die Verbindung des Farbstoffes mit dem Bleioxyde zurücklässt. Die alkoholische Auflösung, mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt und bis zur Trockne abgedampft, lässt ein braunes harziges Magma. Man löst es in so wenig Alkohol als möglich auf und schüttelt es mit Aether, um die Margarinsäure und das Cholesterin davon abzuscheiden. Den Rückstand löst man in der Kälte wieder in verdünntem Alkohol auf, um den von der Zersetzung des Schwefelwasserstoffes an der Luft herrührenden Schwefel davon abzuscheiden, dampft ab und trocknet, wie oben. Die erhaltene Säure enthält immer etwas Schwefel und Natron und wahrscheinlich auch ein wenig Margarinsäure.

Die trockne Choleïnsäure ist ein gelber, poröser, zerreiblicher und pulveriger Körper, welcher die Feuchtigkeit der Luft schnell absorbirt. Der Geschmack ist sehr bitter, ihr Staub reizt die Schleimhaut der Nase und Kehle. Sie ist in Aether fast unlöslich, sehr löslich in Alkohol und ziemlich löslich in Wasser, so dass man ohne Zusatz eines Alkali's die sie enthaltenden Gefässe leicht waschen kann. Wenn sie vermittelst einer Säure von der Galle abgeschieden wird, löst sie sich sehr leicht im Wasser auf. Die Lösung aber trübt sich bald und setzt nach Verlauf einiger Tage den grössern Theil der Choleïnsäure in orangefarbenen Tröpfchen ab. Sie behält jedoch so viel zurück, dass sie sehr sauer reagirt und einen sehr bittern Geschmack hat.

Diese Säure ist nicht flüchtig, sie zersetzt sich, ohne zu destilliren. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt sie, bläht sich auf, verbrennt mit einer russigen Flamme und lässt einen voluminösen Absatz einer porösen und leicht verbrennlichen Kohle zurück. Trocken wird sie gegen 120° nur halbflüssig und bläht sich auf. Sie zersetzt sich erst weit über 200°.

Ihre Auflösungen röthen das blaue Lackmuspapier stark, zersetzen in der Kälte unter lebhaftem Aufbrausen die kohlensauren Salze der Alkalien und Erden; sie bilden aber so nur saure Salze. Die Choleïnsäure, einmal von der Galle abgeschieden und künstlich mit einer Base verbunden, wird selbst durch Essigsäure gefällt, welche auf die Galle ohne Wirkung ist. Die Säuren scheiden sie als einen anfangs flockigen Niederschlag ab, der sich bald an die Wände des Gefässes in zähen Klümpchen

kung einer schwachen Säure bei niedriger Temperatur und dann die Wirkung dieser allmählig durch Abdampfung concentrirten Säure bei einer höheren Temperatur untersuchen.

Wenn man zu 10 Theilen Galle, die in 100 Theilen Wasser aufgelöst sind, 10 Theile Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt, so trübt sich die Flüssigkeit ein wenig. Diess rührt von dem Fällen eines Theiles der schleimigen Substanz her. Lässt man die filtrirte Flüssigkeit bei einer nicht sehr hohen Temperatur, z. B. über einem Wasserbade in einer sehr weiten Abdampfschale, abdampfen, so erscheint bald eine dunkelgrüne ölige Substanz auf der Oberfläche und setzt sich an den Wänden ab, und die Flüssigkeit trübt sich ein wenig. Sich selbst überlassen, wird sie, wenn sich ihr Volumen bis auf die Hälfte vermindert hat, nach Verlauf einiger Stunden durchsichtig und setzt einen bouteillengrünen Körper ab, welcher sich durch Decantiren leicht abscheiden lässt. Weisse Flocken von Margarinsäure bedecken die Oberfläche der Auflösung.

Der Absatz hat die Consistenz geronnenen Olivenöls, sein Geschmack ist sehr bitter, seine Farbe dunkelgrün. Im Wasser löst er sich völlig auf; die Auflösung trübt sich aber bald. Mit Aetzkali behandelt, giebt er Ammoniak. Mit kohlensaurem Baryt bis zur völligen Neutralisirung der Chlorwasserstoffsäure geschüttelt, hat er eine sehr deutliche saure Reaction und lässt auf einem Platinbleche nach seiner Verbrennung eine sehr voluminöse Kohle und eine alkalische Asche zurück; diese ist Aetzbaryt.

Der übrige Theil der Auflösung, durch Filtriren von der Margarinsäure abgesondert und von Neuem bis auf die Hälfte abgedampft, giebt eine neue Menge derselben Substanz, welche eben so wie der erste Absatz abgeschieden wird.

Wenn man aber den übrigen Theil der Flüssigkeit immer in kochendem Wasser und in einem Kolben erwärmt, worin die Abdampfung weit geringer und die Temperatur höher ist, so ändern sich jetzt, da die Säure concentrirter geworden ist, die Producte. Wir sehen zwar die grüne ölige Substanz sich von der Flüssigkeit absondern; sie wird aber allmählig dick und bräunt sich, die Flüssigkeit wird milchig, eine Substanz von dunkler Mahagonyfarbe vereinigt sich zu grossen Tropfen oder

zu nicht sehr flüssigen Platten, welche beim Erkalten fest werden und sich an die Wände des Gefässes anhängen.

Dieser Körper zeigt ganz dieselben Charaktere wie das Gallenharz Gmelin's. Er ist in der Kälte fest, brüchig, sehr zerreiblich und sehr dicht. Seine Farbe ist mehr oder weniger dunkelbraun, sein Geschmack sehr bitter. Er ist in kaltem oder warmem Wasser unlöslich. In letzterm wird er flüssig, bleibt aber immer sehr dick. Mit einer Auflösung von Aetzkali erhitzt, verbindet er sich mit der Base ohne Ammoniakentwickelung. Die Verbindung schwimmt auf dem überschüssigen Alkali unter der Gestalt eines Magma's von der Farbe des Mahagony's.

Beim Abdampfen des übrigen Theiles der Auflösung erhält man eine neue Menge dieses Körpers, nachher eine reichliche Krystallisation von Kochsalz, und endlich giebt die dick und schwarz gewordene Flüssigkeit schöne prismatische, weisse und durchsichtige Krystalle. Diess ist die von Gmelin entdeckte und unter dem Namen Taurin beschriebene stickstoffhaltige Substanz. Fasst man jetzt die Producte der Operation zusammen, so findet man vier: 1) Eine flüssige stickstoffhaltige, in Wasser lösliche Substanz; 2) eine feste, nicht stickstoffhaltige, in Wasser unlösliche Substanz; 3) Chlornatrium; 4) Taurin. Ein einziger Versuch aber vereinfacht die Erklärung der Erscheinungen; denn die zuerst abgeschiedene Substanz, im Wasserbade mit ihrem Gewichte mit Wasser verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, zersetzt sich vollkommen in die braune feste, nicht stickstoffhaltige und in Wasser unlösliche Substanz und in Taurin, das beim Abdampfen krystallisirt.

Die Wirkung der Salzsäure scheint jetzt leicht zu erklären. Verdünnt, sonderte sie den sauren stickstoffhaltigen Körper und die Margarinsäure von dem Natron, mit dem sie wahrscheinlich verbunden waren. Der erstere, in der Salzsäure unlöslich, wird gefällt, die zweite sondert sich in Gestalt von Krystallen ab. Wenn nachher die Säure concentrirter geworden ist, so reagirte sie auch auf den stickstoffhaltigen Körper und zersetzte ihn. Wenn man daher gleich aufangs Chlorwasserstoffsäure entweder in concentrirtem Zustande oder in grossem Ueberschusse anwendete, so müsste die ganze Galle in Chlor-

natrium, Taurin und die feste, nicht stickstoffhaltige Substanz zersetzt werden.

Die Schwefelsäure und Phosphorsäure wirken ganz auf dieselbe Weise. Die Weinsteinsäure und Oxalsäure scheiden blos Margarinsäure ab, wenigstens setzt sich die stickstoffhaltige Säure nicht ab, und da sie in diesen Säuren oder ihren Verbindungen mit dem Natron unlöslich ist, so muss man daraus schliessen, dass die Galle nicht zersetzt wurde. Die Essigsäure äussert auf die Galle gar keine Wirkung. Die Salpetersäure zersetzt sie sehr leicht und bildet Stickstoffoxyd.

Wirkung der Alkalien auf die Galle.

Die Zersetzung der Galle durch die Alkalien ist einfach, die Producte derselben sind nicht sehr zahlreich und sind leicht zu bestimmen, die Operation muss aber sehr lange fortgesetzt werden, soll die Umwandlung vollständig erfolgen.

Wenn man 10 Theile Galle, in 50 Theilen Wasser aufgelöst, mit 10 Theilen Aetzkali sieden lässt, wobei man jedoch die Vorsicht gebraucht, das verdampfte Wasser zu ersetzen, so wird die Auflösung sehr schnell braun. Das Kali bildet anfangs mit der Galle ein öliges Magma von der Farbe des Mahagony's, das sich aus dem im Ueberschusse angewandten Alkali abscheidet. Das Magma wird aber bald durch letzteres zersetzt, und es zeigen sich in der Flüssigkeit gelbe Körner, welche sich beim Sieden zu Klümpchen von krystallinischem Aussehen vereinigen. Zugleich entwickelt sich ein ziemlich starker und unangenehmer Ammoniakgeruch. Das entwickelte Gas bräunt das gelbe Curcumapapier stark, mit Chlorwasserstoffsäure stösst es dicke weisse Dämpfe aus. Uebrigens erkennt man an seinem scharfen Geruche ziemlich deutlich das Ammoniak. Die Klümpchen nehmen allmählig zu, das Magma vermindert sich und die Zersetzung der Galle ist vollständig, wenn letzteres ganz verschwunden ist und die Ammoniakentwickelung aufgehört hat. Es bleibt alsdann nur eine braune Masse zurück, welche die alkalische Flüssigkeit bedeckt, in der sie unlöslich ist.

Dieser Körper ist in Wasser sehr löslich, die Säuren bilden in seiner Auflösung einen weissen, gelblichen, flockigen Niederschlag, welcher auf der Oberfläche eine feste, sehr porö-

se und zerreibbare Kruste erzeugt hat. Aether löst dieselbe sehr gut auf und setzt beim Abdampfen weisse durchsichtige Krystalle ab. Sie sind in Wasser unlöslich, sehr löslich aber in Alkohol. Ihre Auflösung röthet das Lackmuspapier lebhaft, zersetzt die kohlensauren Salze, neutralisirt die Basen. Es ist eine wohl charakterisirte Säure.

Man erhält also zwei Producte durch die Zersetzung der Galle mittelst Kali: Ammoniak und eine Säure. Wenn aber, wie ich behauptet habe, die Galle nur eine Verbindung einer Säure mit Natron ist, so muss diese Säure, mit Kali behandelt, dieselben Producte wie die Galle geben. Wirklich zersetzt, wenn man die durch die Wirkung der verdünnten Säuren abgeschiedene stickstoffhaltige Säure mit Kali sieden lässt, sie sich in Ammoniak und in die beschriebene Säure.

Kalk, Baryt, Strontian zersetzen die Galle ebenfalls. Bleioxyd und seine basischen Salze wirken auf sie unter Entwicklung von Ammoniak. Man kann sich davon überzeugen, wenn man bei einer mässigen Hitze Bleiglätte und Galle digerirt und befeuchtetes Curcumapapier über die Oeffnung des Kolbens bringt.

Reaction der Bleisalze auf die Galle.

Gmelin hat bewiesen, dass die Bleisalze die Galle nur zum Theil fällen. Er wandte zuerst neutrales, nachher doppeltbasisches essigsaures Bleioxyd an, schied das im Ueberschusse vorhandene Blei durch Schwefelwasserstoff ab und erhielt einen weissen klebrigen, hinsichtlich seiner Reactionen indifferenten Rückstand, den er wegen seines zuckerartigen und bittern Geschmackes Gallenzucker nannte. Diess ist der bei uns unter dem Namen Picromel bekannte Körper. Ich wiederholte Gmelin's Versuche mit einigen geringen Veränderungen, und meine Resultate stimmen mit dem Vorhergehenden sehr wohl überein.

Zu einer wässrigen Auflösung von Galle setzte ich neutrales essigsaures Bleioxyd. Die Flüssigkeit blieb neutral oder nahm eine schwache saure Reaction an. Der Niederschlag war grün, anfangs flockig, zusammenklebend, er nahm beim Hinzusetzen von Wasser und bei freiwilligem Verdunsten der Auflösung zu. Ich schied ihn ab, wusch ihn durch Decantiren, ganz mit Wasser bedeckt, und liess Schwefelwasserstoff darauf

hängt und sich endlich auf dem Boden als eine braune, nicht sehr flüssige Masse sammelt.

Die Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure zersetzen sie in Choloïdsäure und Taurin. Selbst nicht sehr concentrirte Salpetersäure zersetzt sie, wie die Galle, sie entwickelt Stickstoffoxydgas und erzeugt einen eigenthümlichen weissen Körper. Die Aetzalkalien zersetzen sie in Cholsäure und Ammoniak.

Ich verbrannte die Choleïnsäure mit Kupferoxyd, die Resultate waren folgende:

1) 0,3585 Säure gaben 0,826 Kohlensäure und 0,292 Wasser.

2) 0,365 gaben 0,841 Kohlensäure und 0,290 Wasser.

3) 0,379 gaben 0,8715 Kohlensäure und 0,302 Wasser.

Zur Bestimmung des Stickstoffes wendete ich Gay-Lussac's Apparat an, indem ich das trockne und von Kohlensäure befreite Gas in eine graduirte Glocke treten liess, die mit der Verbrennungsröhre in Verbindung stand.

1) Ich verbrannte 0,418 Choleïnsäure. Die Glocke enthielt 35,5 Centimeter Luft, das Barometer stand auf 28 Z. 4 L., das Thermometer zeigte 12°; also auf 28 Z. und 0° berechnet, 34, 37 Cb. C.

Zwanzig Stunden nach dem Verbrennen enthielt sie 45,5, bei 28 Z. 5 L. Barometerstand und 4°; bei 28 Z. u. 0° 45, 48.

Beim Abziehen erhält man 11,11 Stickstoff, welcher 0,014 Gr. wog.

2) 0,430 Säure wurden verbrannt. Die Glocke enthielt vor dem Verbrennen 35,5 bei 28 Z. 5 L. und bei 8°; also bei 28 Z. und 0° 34,98.

Achtzehn Stunden nach dem Verbrennen enthielt sie 46 Cubikcentimeter bei 28 Z. 3 L. und 4°, oder bei 28 Z. u. 0° 45,72.

Zieht man ab, so erhält man 10,74 Cubikcent. Stickstoff, welche wiegen 0,014.

Ich bestimmte das Atomgewicht der Choleïnsäure durch Verbrennung eines Natronsalzes, welches dieselbe Zusammensetzung wie die Galle hatte.

1) 1,828 Gr. Salz gaben 0,304 schwefelsaures Natron, das 0,132 Natron enthielt, welche in dem Salze mit 1,696 Choleïnsäure verbunden waren. Das Aequivalent der Basis verbindet sich also mit 5022,6 Säure.

2) 1,852 Gr. gaben 0,308 schwefelsaures Natron, die 0,134

Natron enthalten, welche in dem Salze mit 1,718 Choleïnsäure verbunden sind. Das Aequivalent der Basis verbindet sich also mit 5011,6.

3) 1,581 Salz gaben 0,262 schwefelsaures Natron, die 0,114 Natron enthielten, welche mit 1,467 Choleïnsäure verbunden waren. Das Aequivalent der Basis verbindet sich also mit 5030,2 Säure.

Aus diesen drei Atomgewichten habe ich für die Choleïnsäure die Formel 41C + 66H + 2N + 12O abgeleitet, welche als Atomgewicht 4922,727 giebt und ziemlich mit den Resultaten der Analysen übereinstimmt:

	I.	II.	III.	Berechn.
Kohlenstoff	63,818	63,707	63 568	63,662
Wasserstoff	9,054	8,821	8,854	8,365
Stickstoff	3,349	3,255	"	3,596
Sauerstoff	"	"	"	24,377.

Ich muss noch bemerken, dass die analysirte Säure eine Spur Schwefel enthielt.

Um mich von der Identität des choleïnsauren Natrons mit der Galle zu überzeugen, habe ich letztere verbrannt, um das Atomgewicht der Säure direct zu bestimmen.

1) 2,1295 Galle mit Alkohol behandelt und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,3505 schwefelsaures Natron oder 0,152 Natron. Das Aeq. des Natrons verbindet sich mit 5084,2 Säure.

2) 1,763 Galle gaben 0,291 schwefelsaures Natron, welches 0,126 Natron enthielt. Das Aeq. des Natrons verbindet sich mit 5078,5 Säure.

3) 1,617 Galle gaben 0,267 schwefelsaures Natron, welches 0,116 Natron enthielt. Das Aeq. des Natrons verbindet sich mit 5058,1 Säure.

Wenn man die durch die Berechnung erhaltenen drei Zahlen des choleïnsauren Natrons 5022,4—5011,8—5030,2 mit den drei Zahlen vergleicht, welche durch die Verbrennung der Galle erhalten wurden, 5084,2—5078,5—5058,1, so ist schwerlich anzunehmen, dass sie von der Analyse verschiedener Substanzen herrühren.

Salze der Choleïnsäure.

Ich habe das choleïnsaure Natron auf folgende Weise be-

reitet: Ich setzte zu einer Auflösung der Choleïnsäure in Alkohol eine Auflösung von Natron, gleichfalls in Alkohol, bis die Reaction alkalisch wurde, und liess sogleich durch die Flüssigkeit einen Strom Kohlensäure streichen, womit ich mehrere Stunden anhielt. Ich verschloss nachher die Flasche und liess sie vierundzwanzig Stunden stehen. Das gebildete kohlensaure Natron schied sich in kleinen Krystallen ab, die sich an die Wände und den Boden des Gefässes absetzten. Ich filtrirte und dampfte einen Theil der Auflösung bis zur Trockne ab. Das Salz, mit Alkohol von 45° wieder behandelt, löst sich darin leicht und ohne Rückstand auf, woraus ich schloss, dass es kein kohlensaures Natron enthielt. Es ist bei dieser Operation wichtig, kein ätzendes Alkali im Ueberschusse mit der Auflösung zusammenzulassen, sonst würde ein Theil der Choleïnsäure zersetzt werden.

Das choleïnsaure Natron besitzt eine schwach alkalische Reaction, es hat denselben Geschmack und dieselben Charaktere wie die Galle. Beim Abdampfen giebt es, wie sie, ein braunes harziges Magma, welches der Choleïnsäure ganz ähnlich ist. Wird es auf die nämliche Weise wie diese letztere getrocknet, so bildet es eine gelbe, sehr leichte, poröse und zerreibliche Masse, welche die Feuchtigkeit der Luft stark an sich zieht.

Es ist in allen Verhältnissen im Wasser und Alkohol löslich, schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie die Choleïnsäure und gerinnt beim Erkalten zu einer braunen, sehr zerreiblichen Masse. Auf Platinblech erhitzt, verhält es sich wie die Galle, schmilzt, geräth in Brand, verbrennt mit einer sehr russigen Flamme, bläht sich auf und lässt einen beträchtlichen, aber leicht zu verbrennenden Kohlerückstand.

Digerirt man in der Wärme eine Auflösung der Choleïnsäure in Alkohol mit doppelt-kohlensaurem Natron, so erhält man ein saures choleïnsaures Natronsalz.

Das choleïnsaure Kali wird wie das choleïnsaure Natron bereitet, es hat dieselben Eigenschaften. Der choleïnsaure Baryt und das choleïnsaure Strontian sind im Alkohol und Wasser löslich, sie lassen beim Abdampfen ein harziges Magma, wie alle Salze dieser Säure.

Das Bleioxyd bildet mit der Choleïnsäure zwei Verbindungen. Die erste wird gefällt, wenn zu einer Auflösung des choleinsauren Natrons salpetersaures Bleioxyd gesetzt wird. Die Flüssigkeit bleibt neutral, wenigstens bewirken die kohlensauren Salze kein Aufbrausen darin. Die andere wird durch das doppelt-basische essigsaure Bleioxyd erzeugt. Alle beide sind in Wasser fast unlöslich, von harziger Consistenz, in Essigsäure löslich.

Das salpetersaure Silberoxyd bildet mit dem choleïnsauren Natron einen weissen Niederschlag, welcher durch Waschen in basisches choleïnsaures Silberoxyd verwandelt wird. Dieses Salz, gehörig gewaschen, im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet und analysirt, gab folgende Resultate:

1) 1,662 Gr. choleïnsaures Silberoxyd gaben 0,565 Silber, welche 0,607 Silberoxyd entsprechen, die in dem Salze mit 1,055 Säure verbunden waren.

Das Atomgewicht ist demnach 2522,9.

2) 1,857 Gr. Salz gaben 0,629 Silber oder 0,675 Silberoxyd, die mit 1,182 Choleïnsäure verbunden sind, deren Atomgewicht also 2544,9 ist. Multiplicirt man die beiden Zahlen mit 2, so erhält man für die erste Analyse 5045,8, für die zweite 5083,8; was mit den beim Verbrennen des Natronsalzes erhaltenen Resultaten sehr wohl übereinstimmt.

Taurin.

Diese Substanz hat Gmelin sehr gut beschrieben. Ich will blos ihre Bereitung und die mit ihr vorgenommene Analyse angeben.

Das einfachste Verfahren zur Bereitung des Taurins besteht darin, dass man die Galle mit Salzsäure sieden lässt, bis die anfangs trübe Flüssigkeit wieder klar geworden ist. Die gebildete Choloïdsäure scheidet man durch Decantiren ab und dampft ab, bis der grössere Theil des Kochsalzes krystallisirt ist. Man setzt jetzt zur Mutterlauge fünf- oder sechsmal so viel Alkohol dem Volumen nach zu und lässt sie dann einige Zeit stehen. Das Taurin setzt sich fast ganz in schönen krystallinischen Nadeln ab. Man braucht blos zu filtriren, mit Alkohol zu waschen und sie in siedendem Wasser wieder aufzulösen, um das Taurin rein zu erhalten.

1) 0,345 Taurin gaben 0,247 Kohlensäure und 0,179 Wasser.

2) 0,5085 der Substanz gaben 0,351 Kohlensäure und 0,2625 Wasser.

3) 0,405 der Substanz gaben 0,289 Kohlensäure und 0,204 Wasser.

Ich bestimmte den Stickstoff durch die Vergleichung der Volumina von Kohlensäure und Stickstoff, welche die Verbrennung mit Kupferoxyd gab.

Erste Bestimmung.				Zweite Bestimmung.				Dritte Bestimmung.			
	Volum. d. Kohlensäure.	Volum. d. Stickstoffes.	Verhältn. d. Stickstoff. = 1 zur Kohlensäure.		Volum. d. Kohlensäure.	Volum. d. Stickstoffes.	Verhältn. d. Stickstoff. = 1 zur Kohlensäure.		Volum. d. Kohlensäure.	Volum. d. Stickstoffes.	Verhältn. d. Stickstoff. = 1 zur Kohlensäure.
1	18,2	4,4	4,1	1	16,4	3,6	4,5	1	18,8	4,3	4,3
2	17,7	4,0	4,4	2	16,3	3,6	4,5	2	17,1	4,0	4,2
3	20,8	5,1	4,0	3	15,9	3,7	4,3	3	15,7	3,8	4,1
4	19,2	4,6	4,1	4	16,6	3,6	4,3	4	16,8	4,2	4,0
5	15,0	3,6	4,1	5	17,5	2,6	6,7	5	15,4	3,8	4,0
6	26,7	7,1	3,7	6	16,0	3,5	4,5	6	14,2	3,8	3,7
7	15,0	4,2	3,5	7	16,6	3,2	5,1	7	17,6	4,3	4,09
8	21,9	5,6	3,9	8	16,9	3,3	5,1	8	17,4	4,2	4,1
9	19,1	5,2	3,6	9	15,3	4,6	3,3	9	15,0	3,9	3,8
10	25,3	7,7	3,3	10	11,5	7,2	1,6	10	15,9	3,0	5,3
				11	7,0	3,0	2,3	11	11,6	5,1	2,2.

Die Summe aller Volumina der Kohlensäure = 198,9 verhält sich bei der ersten Bestimmung zur Summe der Volumina des Stickstoffes = 51,5 wie 3,86 zu 1.

Bei der zweiten Bestimmung verhält sich die Summe der Volumina der Kohlensäure = 165,0 zur Summe der Volumina des Stickstoffes = 41,9 wie 3,932 : 1.

Bei der dritten Bestimmung verhält sich die Summe der Volumina der Kohlensäure = 175,5 zur Summe der Volumina des Stickstoffes wie 3,95 : 1.

Aus diesen Analysen habe ich geschlossen, dass die Kohlensäure sich zum Stickstoff wie 4 : 1 verhalte, folglich der Kohlenstoff zum Stickstoff wie 2 : 1. Die Formel 4C + 14H + 10O + 2N, nach diesen Angaben berechnet, stimmt mit den Resultaten der Analysen überein:

	I.	II.	III.	Berechnet.
Kohlenstoff	19,767	19,243	19,713	19,4
Wasserstoff	5,774	5,66	5,588	5,5
Stickstoff	„	„	„	11,2
Sauerstoff	„	„	„	63,6.

Das ist die Formel des sauren oxalsauren Ammoniaks

$$(4C + 6O) + (2N + 6H) + (8H + 4O).$$

Choloïdsäure.

Die Choloïdsäure ist leicht zu bereiten. Man lässt die in 12 bis 15 Theilen Wasser aufgelöste Galle mit einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure drei oder vier Stunden lang sieden und nachher erkalten. Die Säure vereinigt sich auf dem Boden des Gefässes zu einer festen Masse. Man decantirt die Flüssigkeit und lässt die Säure drei oder viermal in kleinen Mengen destillirten Wassers schmelzen, welche ihr den grössten Theil der darin enthaltenen Hydrochlorsäure entziehen. Man pulvert die Substanz, bringt sie auf ein Filter und wäscht sie mit kaltem Wasser, so lange sie auf salpetersaures Silberoxyd reagirt. Sie wird nachher in ein wenig Alkohol aufgelöst, mit Aether geschüttelt, um das Cholesterin und die Margarinsäure abzuscheiden, und in dem Wasserbade bis zur Trockne abgedampft. Die auf diese Weise bereitete Choloïdsäure enthält gemeiniglich eine Spur Chlornatrium, von dem ich sie nicht befreien konnte.

Es ist eine nicht flüchtige, bei der gewöhnlichen Temperatur feste und trockne fette Säure, sie schmilzt erst über 100°. Sie ist gelb, farblos, hat einen sehr bittern Geschmack und lässt sich leicht pulvern. In siedendem Wasser erhitzt, schmilzt sie zu einem sehr teigigen braunen Magma. Sie ist selbst in verdünntem Alkohol sehr löslich, nicht sehr löslich in Wasser und fast unlöslich in Aether. Ihre Auflösungen röthen die Pflanzenfarben stark, zersetzen in der Kälte die kohlensauren Salze unter Aufbrausen und bilden so selbst in Alkohol nicht sehr lösliche saure Salze. Die Basen werden durch

Choloïdsäure völlig neutralisirt, wenn sie auch verdünnt ist. Die Säuren fällen sie aus ihren salzigen Auflösungen in gelblichen Flocken, welche sich in der Wärme vereinigen und schmelzen.

Die von mir analysirte Choloïdsäure enthielt eine Spur von Natron, das wahrscheinlich mit Chlorwasserstoffsäure verbunden ist. Mit Kupferoxyd verbrannt, gab sie mir folgende Zahlen:

1) 0,434 Säure gaben 1,156 Kohlensäure und 0,3745 Wasser;
2) 0,3798 Säure gaben 1,007 Kohlensäure und 0,329 Wasser;
3) 0,3365 Säure gaben 0,893 Kohlensäure und 0,287 Wasser

Zieht man von der Formel der Choleïnsäure die Formel des Taurins ab:

$$41C + 66H + 2N + 12O$$
$$4C + 14H + 2N + 10O$$

so bleibt $37C + 52H + 2O$.

Setzt man 2 Atome Wasser zu $8H + 4O$

so kommt $37C + 60H + 6O$, was für die Choloïdsäure das Atomgewicht 3802,509 und auf 100 Theile 74,3 Kohlenstoff und 9,8 Wasserstoff geben würde. Diess nähert sich den erhaltenen Zahlen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	73,522	73,301	73,156
Wasserstoff	9,577	9,511	9,477.

Aber die durch Verbrennung der choloïdsauren Salze erhaltenen Resultate stimmen mit dieser Formel nicht überein.

Es ist mir bis jetzt unmöglich gewesen, völlig hinsichtlich ihrer Zusammensetzung constante Salze der Choloïdsäure zu erhalten. Ich suchte das Kalisalz nach demselben Verfahren zu bereiten wie das choleïnsaure Natron, aber ohne Erfolg. Alle Salze dieser Säure werden durch Wasser so leicht in saure und basische Salze zersetzt, dass das choloïdsaure Bleioxyd, der choloïdsaure Baryt, das choloïdsaure Kupferoxyd und das choloïdsaure Silberoxyd, welche durch Fällung mit dem nämlichen Kalisalze erzeugt wurden, verschiedene Resultate gaben.

Das choloïdsaure Salz des Zinkoxydes, des Manganoxydules, des Eisenoxydes, des Kupferoxydes, des Bleioxydes und des Silberoxydes sind flockige Niederschläge, die, mit Vorsicht erhitzt, körnig werden und gegen 80° schmelzen. Sie sind alle in Wasser ein wenig löslich. In einer künftigen Arbeit denke ich auf diese Säure und ihre Verbindungen so wie auf die Cholsäure zurückzukommen.

Cholsäure.

Obgleich die Galle sich sehr leicht durch Aetzalkalien zersetzen lässt, so ist es doch schwierig, sich diese Säure in einer etwas bedeutenden Menge zu verschaffen. Man muss das Alkali in sehr grossem Ueberschusse anwenden und sehr lange sieden lassen, ehe der grösste Theil der Choleïnsäure zersetzt ist.

Das bequemste Verfahren besteht darin, in einer Schale gleiche Theile Galle und in 2 Theilen Wasser aufgelöstes Kali sieden zu lassen, indem man nur gerade so viel Wasser hinzusetzt, als nöthig ist, um das Ganze aufgelöst zu erhalten. Die Operation muss mehrere Tage fortgesetzt werden, die sich beim Abdampfen der alkalischen Flüssigkeit abscheidenden braunen Klümpchen werden weggenommen, abtröpfeln gelassen, auf dem Filter gewaschen und in Wasser aufgelöst. Die Essigsäure fällt aus der wässerigen Auflösung weisse Flocken, die sich auf der Oberfläche in eine feste, poröse und sehr zerreibliche Kruste sammeln, wenn sich die Zersetzung auf einen grossen Theil der Choleïnsäure erstreckt hat; sonst sind die Flocken braun, zusammenklebend, und es ist besser, von Neuem eine Behandlung mit Kali vorzunehmen.

Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, gewaschen, in Alkohol aufgelöst und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Allmählig bilden sich in dieser Flüssigkeit und auf ihrer Oberfläche weisse nadelförmige Krystalle. Sobald eine gewisse Menge davon vorhanden ist, sondert man sie durch Decantiren ab, wäscht sie mit kaltem Alkohol und setzt sie bei Seite. Die Auflösung giebt von Neuem Mengen derselben, die man ganz auf dieselbe Weise abscheidet. Am Ende aber trennt sie sich in zwei Schichten, von denen die eine, und zwar die unterste, die Farbe des Mahagony's hat, dick und zähe ist. Diess ist ein Gemenge von Choleïnsäure und Cholsäure; die andre, hell und durchsichtig, ist eine nicht sehr concentrirte Auflösung dieser beiden Säuren. Man behandelt das Gemenge dieser beiden Säuren von Neuem mit Aetzkali.

Die Krystalle werden vereinigt und in siedendem oder blos lauwarmem Alkohol aufgelöst. Im ersten Falle bilden sich seidenartige Häufchen von durchsichtigen feinen Nadeln; im zweiten setzt sich die Säure beim Verdunsten an der Luft in

Tetraëdern ab, die zuweilen sehr regelmässig sind. Sie werden durch wiederholte Krystallisationen gereinigt.

Die auf diese Weisse erhaltenen Krystalle sind sehr reine Cholsäure. Sie sind farblos, durchsichtig und wohl gebildet. Die Tetraëder verändern sich schnell an der Luft, sie werden undurchsichtig, aber die andern Krystalle behalten ihre Durchsichtigkeit und ihre Charaktere. Die Cholsäure ist in Alkohol und Aether sehr löslich, unlöslich in Wasser. Aufgelöst, röthet sie das blaue Lackmuspapier, zersetzt in der Kälte die kohlensauren Salze unter Aufbrausen und neutralisirt die Basen. Ihre Auflösung in Aether lässt bei schneller Abdampfung einen fett anzufühlenden, in Wasser unlöslichen, in Alkalien aber löslichen Absatz. Es ist also eine schwache fette Säure. Sie ist nicht flüchtig und brennt mit einer sehr russigen Flamme, wobei sie einen beträchtlichen Kohlerückstand lässt.

Ihr Geschmack ist sehr bitter, aber nicht so stark als der der Galle.

Wenn man sich von der Anwesenheit dieser Säure überzeugen will, nachdem man z. B. mit Kali eine Substanz hat sieden lassen, die man für Choleïnsäure hält, so löst man einige der auf der alkalischen Auflösung schwimmenden Klümpchen in Wasser auf, giesst die Auflösung in eine vier bis fünf Zoll lange Röhre, fällt die Säure durch einige Tropfen Essigsäure und schüttelt das Ganze mit Aether. Die Auflösung in Aether färbt sich mehr oder weniger, je nach der Menge unverändert gebliebener Choleïnsäure. Nach Verlauf von zwölf bis funfzehn Stunden setzt sie an den Wänden der Röhre leicht zu erkennende kleine Krystalle von Cholsäure ab.

Die von dieser Säure gebildeten Salze sind hinsichtlich ihres Aussehens und ihrer Eigenschaften ganz von denen der Choleïnsäure und Choloïdsäure verschieden. Sie haben nicht, wie diese, eine harzige Consistenz, schmelzen nicht in kochendem Wasser und trocknen leicht. Aber sie sind schwer neutral zu bereiten. Die cholsauren Salze des Kali's und Natron's sind löslich, die des Kalkes, Barytes, Zinkoxydes, Kupferoxydes und Silberoxydes sind unlöslich. Alle diese Salze haben eine grosse Neigung, sich in saure und basische Salze zu zersetzen.

XIX.

Ueber das menschliche Blut.

Von

L. R. LECANU.

*(Gedrängter Auszug aus dessen Etudes chimiques sur le sang humain etc. nach den Ann. d. Chim. Janv. 1838 *).)*

Das Original, eine bei der *Faculté de Médecine* zu Paris vertheidigte These, zerfällt in vier Abtheilungen.

Die erste handelt von der Aufsuchung; der Anzahl, Beschaffenheit und der Art der Vertheilung der nähern Bestandtheile des gesunden menschlichen Venenblutes; der zweite von der Bestimmung der Mengenverhältnisse dieser Bestandtheile unter den verschiedenen Bedingungen des Alters, des Geschlechts, des Temperaments und der Nahrung. Die dritte Abtheilung handelt von dem arteriellen Blute in Vergleich mit dem venösen, und der vierte ist der Untersuchung des Blutes im pathologischen Zustande gewidmet.

I.

Die Zusammensetzung des Blutes aus den Venen des Armgelenkes, welches man stets als den Typus des venösen Blutes betrachtet hat, weil das arterielle Blut der Hand vor dem Eintritte in die Venen kein Secretionsorgan passirt, ist sehr complicirt. Nach den Resultaten der früheren Untersuchungen, die der Verf. tabellarisch zusammengestellt hat, würde es, ausser dem Wasser, vierundvierzig verschiedene Substanzen enthalten. Der Verf. reducirt aber die Zahl derselben auf fünfundzwanzig. Sie sind: 1) Sauerstoff, 2) Stickstoff, 3) freie Kohlensäure, 4) Eisen, 5-7) salzsaures Kali, Natron und Ammoniak, 8) schwefelsaures Kali, 9-11) basisch-kohlensaures Natron, Kalk, Magnesia, 12-14) phosphorsaures Natron, phosphorsaurer Kalk, phosphorsaure Magnesia, 15) milchsaures Natron, 16) Natronseife der fixen fetten Säuren, 17) das Salz einer riechenden flüchtigen Fettsäure, 18) die fettige phosphorhaltige Substanz, 19) Cholesterin, 20) Serolin, 21) Fibrin, 22) Eiweiss, 23) gelber Farbstoff, 24) rother Farbstoff, 25) die extractiven Substanzen.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak, essigsaures und benzoësaures Natron, welche von Proust im gesunden Blute an-

*) Eine vollständige Uebersetzung der Abhandlung enthalten die Ann. d. Pharm. 1838. April — Juni.

genommen worden sind, werden als Producte einer Zersetzung des Blutes und das Osmazom von Denis, die extractiven Substanzen von Berzelius, die schleimig-extractiven Substanzen von Marcet, ohngeachtet ihrer verschiedenen Benennungen, als identisch betrachtet. Während der Verf. sich begnügte, die übrigen mehr oder weniger genau beschriebenen Bestandtheile blos aufzusuchen, hat er den rothen Farbstoff des Blutes zum Gegenstande neuer Untersuchungen gemacht. Während diese Substanz nach den Untersuchungen von Berzelius und Engelhart, so wie nach den seinigen, mit dem Eisen so verbunden ist, dass sie nie eisenfrei erhalten werden kann, soll man nach Vauquelin, Brande und Samson Eisen und Farbstoff abgesondert darstellen können. Der Verf. weist den Grund dieser verschiedenen Ansicht in den von letzteren Chemikern angewandten, zur Aufsuchung des Eisens unzulänglichen Mitteln nach. Sucht man das Eisen in den Producten der Verbrennung auf, so findet man leicht die Gegenwart desselben in den nach den Methoden von Vauquelin, Brande und Samson dargestellten Farbstoffen. Die innige Verbindung der beiden Körper wird noch durch folgende Resultate von Lecanu bestätigt. Lässt man getrocknetes Blut mit Alkohol, der mit Schwefelsäure versetzt ist, sieden, so erhält man einerseits einen Rückstand von Eiweiss, der ganz frei von Eisen ist, und andrerseits braune, mit Farbstoff beladene Flüssigkeiten, die sehr reich an Eisen sind und unter Einfluss von Alkalien schön blutroth werden.

Behandelt man das getrocknete Blut mit schwacher siedender Essigsäure, so löst man die eiweissartigen Substanzen auf und der eisenhaltige Farbstoff bleibt als eine schwärzliche Masse zurück, die von Ammoniak zu einer rothen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Nach allem, was man über die Unmöglichkeit weiss, das Serum des Blutes vom Blutkuchen durch bloses Abgiessen und Auspressen zu scheiden, und nach dem bekannten Verhalten des Eiweisses gegen Säuren und Wärme war vorauszusehen dass die Farbstoffe von Brande, Berzelius, Engelhart, Denis, Vauquelin Eiweiss enthielten, und der Verf. suchte dasselbe nachzuweisen. Diess gelang ihm durch den sehr einfachen Versuch der Behandlung des Farbstoffes mit sieden-

dem schwefelsäurehaltigen Alkohol. Der saure Alkohol nimmt den Farbstoff auf und lässt Eiweiss zurück. Nur der grosse Gehalt an Eiweissstoff in dem Farbstoffe der genannten Chemiker bedingt die grosse Analogie zwischen den beiden Stoffen, denn im reinen Zustande unterscheidet sich der Blutfarbstoff sehr wesentlich vom Eiweiss.

Um diesen Farbstoff zu erhalten, welchem der Verf. den von Chevreul schon lange vorgeschlagenen Namen *Hämatosin* wiedergiebt, giesst er tropfenweise Schwefelsäure zum Blute, bis das Gemenge, welches der Säurezusatz braun macht, gerinnt. Er zerrührt das entstandene Magma in Alkohol, wodurch es sich zusammenzieht und sich dann auspressen lässt, bringt es auf reine Leinwand und presst es aus. Der braune Rückstand wird zertheilt und mit siedendem Alkohol behandelt, dessen letzte Antheile etwas angesäuert werden, bis sich der Alkohol nicht mehr färbt. Hierdurch erhält man einen reichlichen weissen Rückstand und braunrothe Lösungen.

Diese Lösungen werden stehen gelassen und nach dem Erkalten, wobei sich ein leichter eiweissartiger Absatz bildet, filtrirt, mit Ammoniak übersättigt, von Neuem filtrirt, um den grössten Theil des gebildeten schwefelsauren Ammoniaks und noch ein wenig Eiweissstoff abzuscheiden, endlich bis zur Trockne abdestillirt. Der Rückstand der Destillation, welcher wesentlich aus Farbstoff, extractiven, fettigen und salzigen Substanzen besteht, wird nach einander durch Wasser, Alkohol, Aether von allen löslichen Substanzen befreit und wieder in Alkohol aufgenommen, der etwa 5 p.C. flüssiges Ammoniak enthält. Man filtrirt, destillirt oder dampft zur Trockne ab und der neue Rückstand, mit destillirtem Wasser gewaschen und getrocknet, stellt den reinen Farbstoff dar.

Das Hämatosin ist fast geruch- und geschmacklos, von metallischem Glanze und schwärzlich-rother Farbe, dem Rothgültigerz ähnlich, wenigstens wenn es im Wasserbade aus der ammoniakalischen Alkohollösung dargestellt worden ist. Wasser, schwacher und concentrirter Alkohol, Schwefeläther, Essigäther, Terpentinöl lösen ihn weder in der Wärme noch in der Kälte auf.

Wasser, Alkohol und Essigäther, mit der kleinsten Menge ätzendem Ammoniak, Kalk oder Natron versetzt, lösen ihn leicht auf und färben sich damit blutroth.

Alkohol, schwach mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert, löst ihn gleichfalls auf, färbt sich aber braun damit. Alkohol von 22⁰ löst ihn unter Mitwirkung von schwefelsaurem Natron auf.

Wasser schlägt ihn aus den alkoholischen sauren Lösungen vollständig nieder und der Niederschlag, vollständig gewaschen, zeigt alle Eigenschaften des zum Versuche genommenen Farbstoffes, hält auch keine Säure zurück.

Aus der ammoniakalischen Alkohollösung wird er durch Wasser nicht gefällt.

Mischt man die saure Alkohollösung mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eiweiss in schwachem Alkohol und übersättigt die Flüssigkeit, so schlägt sich fast aller Farbstoff mit dem Eiweiss in Gestalt schön rother Flocken nieder und bildet damit eine Art von Lack.

Das Globulin von Lecanu war nach des Verf. Bemerkung offenbar eine Verbindung dieser Art.

Chlor, durch Wasser geleitet, worin Blutroth suspendirt ist, zerstört dasselbe. Weisse, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Flocken schlagen sich nieder und die überstehende Flüssigkeit nimmt Eisen auf, das sich durch Reagentien nachweisen lässt.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff nicht auf, sie verändert ihn, entzieht ihm Eisen und verwandelt ihn fast gänzlich in eine schwarze eisenhaltige, in ammoniakalischem und saurem Alkohol unlösliche Substanz.

Verdünnte Schwefelsäure löst ihn gleichfalls nicht auf. Sie entzieht ihm ebenfalls Eisen und verwandelt ihn theilweise in eine neue Substanz, die sich in Alkohol und Aether mit röthlicher Farbe löst und aus welcher man durch Glühen und Einäschern viel Eisen abscheiden kann.

Das Verhalten des Farbstoffes gegen Schwefelsäure erklärt die geringe Menge von Farbstoff, welche man nach dem Verfahren von Samson erhält, und beweist überdiess, dass dieses Verfahren nur ein verändertes Product liefern kann. Concentrirte Salpetersäure löst den Farbstoff mit brauner Farbe auf.

In der Hitze wird die organische Substanz schnell vollständig zerstört.

Mit Salpetersäure oder salpetersaurem Kali verbrannt, liefert der Farbstoff weder Phosphorsäure noch Schwefelsäure, zum Beweise, dass er weder Schwefel noch Phosphor enthält.

In einem verschlossenen Gefässe destillirt, zersetzt er sich, ohne zu schmelzen, entwickelt ammoniakalische Dämpfe, erzeugt ein rothes empyreumatisches Oel und hinterlässt als Rückstand eine glänzende Kohle.

Durch Einäscherung dieser Kohle erhält man eine blos aus Eisenoxyd bestehende Asche.

100 Th. Hämatosin, aus dem Blute verschiedener Individuen dargestellt, gaben bei vier Versuchen 10 Th. Eisenoxyd. Die constanten Mengen von Eisenoxyd, welche bei der Calcination erhalten wurden, beweisen, sagt der Verf., die Homogeneïtät der untersuchten Substanz.

Was die Art betrifft, wie das Eisen im Blute enthalten ist, so scheint es dem Verf. mit Berzelius am richtigsten, anzunehmen, dass es sich im metallischen Zustande in der Verbindung befinde und ein Element derselben bilde eben so wie der Phosphor eins der Elemente des Hirnfettes ausmacht. Er unterstützt diese Ansicht durch zahlreiche Betrachtungen.

Der Verf. hat vergleichend das Blutroth des Menschen, des Rindviehes, des Pferdes, der Hühner, Enten, Frösche, Karpfen und Makrelen untersucht. Es ergab sich aus dieser Untersuchung, dass der Farbstoff in den Thieren dieser verschiedenen Classen wesentlich dieselben physischen und chemischen Charaktere zeigt, woraus sich, im Widerspruche mit der früher von Morin ausgesprochenen Behauptung, die Unmöglichkeit ergiebt, in gerichtlich medicinischen Fällen, Flecken von Menschenblut auf Kleidern, Leinwand u. s. w. von solchen, die durch Fischblut erzeugt wurden, zu unterscheiden.

Der Verf. untersucht ferner das Serum und die Blutkügelchen einzeln. In ersterem, wie man es sich durch die freiwillige Gerinnung verschafft, findet er die Bestandtheile, deren Anwesenheit im Blute weiter oben angegeben wurde, ausser dem Faserstoffe und dem Hämatosin. Ausserdem aber fand er noch freie Oleïnsäure und Margarinsäure, wodurch die Zahl der wohlbekannten Bestandtheile des Blutes auf 27 steigt.

In den Kügelchen, über deren chemische Constitution man bis jetzt so wenig einig war, da Denis sie mit dem Häma-

tosin selbst zusammenwirft, Müller sie aus einer rothen Hülle und einem ungefärbten Kerne von unbekannter Natur bestehend glaubt, Home, Dumas und Prevost aus einem im Innern befindlichen Sphäroïde von Faserstoff, mit einer Hülle von Farbstoff, Donné aus einem faserigen Gewebe, in dessen Maschen Eiweiss und Hämatosin liegen, weist Lecanu die Gegenwart von Faserstoff, Hämatosin und Eiweissstoff nach.

Das Verfahren, durch welches er die Kügelchen abscheidet, ist folgendes. Er lässt das ausströmende Blut sogleich in eine zum Theil mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Natron gefüllte Flasche treten und schüttelt die beiden Flüssigkeiten vorsichtig zusammen, um nicht die Kügelchen zu zerreissen. Das Gemenge wird einige Stunden an einem kühlen Orte stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit hat es sich in zwei Schichten getheilt, von denen die obere flüssig, entweder gar nicht oder nur schwach rosenroth gefärbt, die untere dick und blutroth ist und beim Umrühren eine Menge kleiner kuglicher Körperchen wahrnehmen lässt.

Beim Filtriren geht die Flüssigkeit, ein Gemenge von Serum und Salzlösung, schnell durch das Papier, die Kügelchen bleiben zurück und bilden ein Magma, dessen Farbe oben dem von arteriellem Blut, unten von geronnenem ähnlich ist. Dieses Magma verhält sich gegen die meisten Reagentien wie der gewöhnliche Blutkuchen. Mit siedendem schwefelsaurem Alkohol z. B. behandelt, trennt es sich in Eiweiss und Hämatosin. Mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Natron zusammengebracht, löst es sich nicht auf und färbt sie sogar nicht, wenn man nicht umschüttelt. Schüttelt man, oder noch mehr, reibt man aber den Absatz mit der Salzlösung, so färbt er sie schön blutroth und es bleibt ein farbloser häutiger Rückstand. Wendet man statt der Salzlösung reines Wasrer an, so schwillt der Absatz auf, das Gemenge wird consistent, dem Johannisbeergelée ähnlich, und wenn die Menge des Wassers bedeutend ist, so sieht man die Flüssigkeit bald blutroth werden, während weisse, mit Faserstoff identische Häute darin schwimmen und sich später absetzen. Diese Versuche beweisen deutlich, dass die Blutkügelchen zusammengesetzter Natur sind und dass sie zum Wenigsten drei verschiedene Substanzen, Hämatosin, Faserstoff, Eiweiss enthalten.

II.

Im zweiten Theile bestimmt der Verf. das Verhältniss der näheren Bestandtheile des venösen Blutes unter verschiedenen normalen Bedingungen.

Gestützt auf die qualitativen Analysen des Serums, die früher von Berzelius, Marcet, Lassaigne, Dumas, Prevost und ihm selbst angestellt worden; auf die quantitativen Analysen von Dumas und Prevost, Denis und ihm selbst, so wie auf die Versuche, durch welche er im Stande war, die Verhältnisse des Faserstoffes und des Hämatosins zu bestimmen, nimmt er an, dass das menschliche Venenblut im normalen Zustande, im Mittel, bestehe aus:

Serum	869,1547
Blutkügelchen	130,8453
	1000,0000,

oder aus:

Wasser	790,3707
Sauerstoff Stickstoff Kohlensäure Extractiven Substanzen Phosphorhaltigem Fett Cholesterin Serolin Freier Oelsäure Freier Margarinsäure Salzsaurem Natron — Kali — Ammoniak Kohlensaurem Natron Kohlensaurem Kalk Kohlensaurer Magnesia Phosphorsaurem Natron Phosphorsaurem Kalk Phosphorsaurer Magnesia Schwefelsaurem Kali Milchsaurem Natron Salzen fixer Fettsäuren Salzen flüchtiger Fettsäuren Gelbem Farbstoff	10,9800
Eiweissstoff des Serums	67,8040
Kügelchen	130,8453
	1000,0000.

Die Kügelchen selbst werden dargestellt durch:

Faserstoff	2,9480
Hämatosin	2,2700
Eiweiss	125,6273
	130,8453.

Indessen zeigt die Zusammensetzung des Blutes selbst im normalen Zustande so bedeutende Verschiedenheiten, dass man eine Veränderung in den relativen Verhältnissen seiner Bestandtheile, durch den Einfluss irgend einer Ursache, nur erst nach zahlreichen vergleichenden Analysen mit Sicherheit annehmen kann.

Es wechselt das Verhältniss

von	805,263	14,000	78,120	148,45
bis	778,625	8,870	67,890	115,850
	für das Wasser.	für die salzigen extractiven und fettigen Substanzen.	für das Eiweiss des Serums.	für die Kügelchen.

Die Verschiedenheiten, welche das Blut von Individuen zeigt, die durch Geschlecht, Alter, Temperament und Ernährungsweise verschieden sind, beziehen sich nach Lecanu vorzüglich und nach dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft ausschliesslich auf die relativen Verhältnisse des Serums und der Kügelchen, d. h. auf die des flüssigen und des suspendirten festen Theiles, deren Vereinigung das lebende Blut bildet.

Die Menge des festen Theils ist grösser bei dem Manne als bei dem Weibe, grösser bei Sanguinischen als Lymphatischen, grösser bei Erwachsenen als bei Kindern und Greisen, grösser endlich bei wohlgenährten als bei schlechtgenährten Individuen, eben so wie sie schon Dumas und Prevost grösser gefunden hatten bei den Vögeln als bei andern Thieren, und grösser bei den fleischfressenden als bei den pflanzenfressenden Thieren.

Das Verhältniss der Kügelchen kann hiernach als Maass für die Lebenskraft dienen, ein Resultat von höchster Wichtigkeit, vorzüglich in Verbindung mit dem, was Dumas und Prevost über die Wirkung des Serums und der Kügelchen auf das Nervensystem gelehrt haben, von denen ersteres kaum

darauf einwirkt, während die Kügelchen dasselbe heftig erregen.

Durch ein sonderbares Zusammentreffen, setzt der Verf. hinzu, scheint nach Denis jede Ursache, welche die Masse des Blutes vermindert, zugleich das relative Verhältniss der Kügelchen zu vermindern und die Menge des Wassers zu vermehren, so dass der Einfluss dieser Ursachen gleichzeitig eine geringere Anfüllung der Blutgefässe und eine grössere Verdünnung und Flüssigkeit des Blutes bedingt; bei den Frauen bewirken diess Mutterblutflüsse, bei beiden Geschlechtern Aderlässe oder Enthaltung von kräftigen Nahrungsmitteln.

Wässrige Getränke dagegen scheinen die gleiche Wirkung nur sehr langsam oder gar nicht hervorzubringen.

III.

Im dritten Theile seiner Arbeit führt der Verf. die verschiedenen Untersuchungen über das venöse und arterielle Blut früherer Forscher an.

Aus diesen wie aus seinen eigenen Versuchen schliesst der Verf:

1) dass das arterielle Blut eine höhere rothe Farbe und stärkeren Geruch besitzt als das venöse;
2) dass es eine grössere Neigung zum Gerinnen zu haben scheint, welche auf einen grösseren Gehalt an Kügelchen deutet;
3) dass es einen verluminöseren festeren Blutkuchen liefert, der weniger Serum enthält, gleichfalls durch die grössere Menge der Kügelchen bedingt;
4) dass es verhältnissmässig weniger Wasser und mehr feste Substanz zu enthalten scheint, was den Begriff einer grösseren Dichtigkeit einschliesst;
5) zugleich mehr Kügelchen;
6) mehr Faserstoff;
7) eine der des venösen Blutes merklich gleiche Menge extractiver salziger und fettiger Substanzen;
8) mehr freien Sauerstoff in Verhältniss zur Kohlensäure;
9) weniger Kohlenstoff und mehr Sauerstoff im gebundenen Zustande.

IV.

Der vierte Theil ist ausschliesslich der Untersuchung des

kranken Blutes gewidmet. Wir gehen nicht in das Detail der zahlreichen Versuche ein und beschränken uns auf die allgemeinen Folgerungen, zu welchen sie führten.

1) das Menstrualblut enthält Schleim, den das normale nicht enthält (Denis);
2) bei Kindern, die an Verhärtung des Zellgewebes leiden, befindet sich das Eiweiss in einem eigenthümlichen Zustande oder ist durch eine freiwillig gerinnbare Substanz ersetzt (Chevreul);
3) bei Hämoptysie, Scharlach enthält das Blut verhältnissmässig mehr Kügelchen und weniger Wasser als im gesunden Zustande (Denis, Lecanu);
4) beim Diabetes, Icterus, typhösen Fiebern, Herzkrankheiten, Bleichsucht enthält das Blut verhältnissmässig weniger Kügelchen und mehr Wasser als im gesunden Zustande (Lecanu);
5) beim Diabetes mellitus enthält es nach früheren Untersuchungen keinen Zucker;
6) beim Icterus enthält es die gelben und blauen Farbstoffe der Galle, aber man findet darin weder Galle selbst noch seinen charakteristischen Bestandtheil, das Picromel;
7) in der Cholera enthält es bedeutend mehr feste Substanz als im normalen Zustande. Diese Vermehrung der festen Substanzen rührt daher, dass das Serum durch den Stuhl und sonst abgeleitet wird, nicht aber von der Bildung einer grösseren Menge von Kügelchen;
8) bei Affectionen des Herzens scheint der Aderlass den Organismus in der Art zu modificiren, dass sich die verhältnissmässige Menge der Blutkügelchen vermehrt und die des Wassers vermindert, ganz entgegengesetzt von dem, was bei entzündlichen Krankheiten stattfindet (Lecanu);
9) die Eigenschaften des Blutes, welches man gewöhnlich „milchiges“ nennt, hängen gewöhnlich von der Gegenwart einer fetten Substanz von veränderlicher Natur und gleichzeitig von dem Verschwinden der rothen Kügelchen ab (Lassaigne u. A., Lecanu).

Im Allgemeinen ist bei Vollblütigkeit und entzündlichen Krankheiten das Verhältniss der Kügelchen grösser und das des Wassers kleiner als im gesunden Zustande. Bei Anemie

und adynamischen Krankheiten dagegen ist das Verhältniss der Kügelchen geringer und das des Wassers grösser als im gesunden Zustande.

Daraus erklären sich die Vortheile, welche im ersteren Falle Aderlässe, Blutegel, Enthaltung von kräftigen Nahrungsmitteln, Anwendung wenig stickstoffhaltiger Nahrung, verdünnende, kühlende Getränke, alle Mittel überhaupt gewähren, welche die Masse des Blutes vermindern und gleichzeitig mit der Masse das Verhältniss der Kügelchen, im zweiten Falle dagegen eine gerade entgegengesetzte Behandlung, stickstoffhaltige Nahrung, reizende, stärkende Getränke, mit einem Worte alles, was die Functionen des Respirations- und Digestionsorgans begünstigt.

XX.

Ueber die Verbrennung und die Flamme *).

Von

DAVID WALDIE.

(Lond. and Edinb. philos. Mag. Aug. 1838. p. 86.)

Die Verbrennung hat zwar längst die Aufmerksamkeit der ausgezeichnetsten Chemiker auf sich gezogen; dennoch ist der Gegenstand noch nicht erschöpft, und es bleiben immer noch einige Fragen übrig, die, wie ich glaube, durch ein neues Untersuchungsverfahren jetzt zur Entscheidung gebracht werden können.

Das Wesentliche bei der Verbrennung ist, dass zwischen zwei Substanzen von entgegengesetzten Elektricitäten eine Verbindung eintritt. Die eine dieser Substanzen, scheinbar die Quelle von Hitze und Licht, heisst die verbrennliche; die andere aber, welche zur Hervorbringung der Erscheinung nothwendig ist, der Erhalter des Verbrennens. Dadurch entstand die Eintheilung der Körper in die zwei Classen der verbrennlichen und der verbrennenden Körper (Zünder), weil Einige glaubten, dass sie durch den Antheil, den sie an der Verbrennung nehmen, sich so wesentlich von einander unter-

*) Vgl. die Versuche über denselben Gegenstand von Kemp d. J. Bd. 3, 44, und v. Hess d. J. Bd. 13, 516.

scheiden, wie diess hinsichtlich der Stelle geschieht, die sie in der elektro-chemischen Reihe einnehmen. Andere dagegen behaupteten, dass zwischen den beiden Classen von Körpern hinsichtlich dieser Erscheinung kein wesentlicher Unterschied stattfinde, dass beide mit gleichem Rechte den Namen der brennbaren erhalten können und dass Licht und Hitze, welche sich dabei entwickeln, blos Anzeigen kräftiger chemischer Wirkung zwischen zwei Substanzen seien. Als Beweis für diese Behauptung hat man verschiedene Fälle angeführt, z. B. die zwischen Eisenfeile oder Kupferfeile und Schwefel, zwischen Kalium und Cyan oder Schwefelwasserstoff, zwischen Dämpfen wasserfreier Schwefelsäure und trocknem Baryt, nach Bussy's Beobachtungen, zwischen Magnesia und Schwefelsäure u. s. w. stattfindende Verbrennung, bei denen allen die Erscheinungen der Verbrennung vorkommen, ohne die Anwesenheit einer derjenigen Substanzen, welche ausschliesslich Erhalter des Verbrennens genannt werden, oder in einigen von diesen Fällen, ohne dass weder brennbare Körper noch Erhalter des Verbrennens vorhanden sind.

Die letztere Erklärung wird, wie es scheint, jetzt von den Chemikern ziemlich allgemein angenommen. Ich glaube jedoch, dass ihre Richtigkeit noch mehrerer Beweise bedürfe. Ist sie richtig, so würde daraus als allgemeine Regel folgen, dass, wenn ein sogenannter brennbarer Körper in einem Erhalter des Verbrennens brennt, letzterer auch in einem brennbaren Mittel brennen müsste. Nach angestellten Versuchen fand ich, dass diess wirklich der Fall sei.

Der zu diesen Versuchen angewandte Apparat bestand aus einer Flasche mit weiter Oeffnung (sie war ohngefähr 8 oder 9 Zoll lang), auf die ein Deckel von Eisenblech, in dem sich vier Löcher befanden, gekittet war. An zwei derselben waren zwei messingene Hülsen gelöthet, um die Enden zweier biegsamen, von zwei Glasbehältern ausgehenden Röhren aufzunehmen. An den beiden andern Löchern waren kleine Stücken von Röhren angebracht, über deren eine ein Stück Kaoutchoukblatt gebunden war, durch welches ein dünner Platin- oder Eisendraht gebracht werden konnte, um die Temperatur verschiedener Theile der Flamme zu ermitteln, während an die andre eine Blase befestigt war, um Expansion zu gestatten.

Die Flasche wurde durch Eintauchen in eine Wasserwanne gefüllt. Dann wurde das Wasser dadurch herausgetrieben, dass eine der biegsamen Röhren in eine der Hülsen gefügt und das Gas aus einem damit verbundenen Gasbehälter in dieselbe strömen gelassen wurde, während das Wasser durch die andre Hülse ausfloss. Darauf wurde die Röhre herausgenommen, die Hülsen wurden verkorkt und die Flasche auf einen Retortenhalter gesetzt, mit der Oeffnung nach unten, indess die Blase schlaff herabhing. Alsdann wurde die Röhre wieder in die Hülse gebracht, um nöthigenfalls mehr Gas zu liefern. Ist die Flasche mit einem der gewöhnlichen die Verbrennung unterhaltenden Gase angefüllt, wie z. B. Sauerstoff, und eins der gewöhnlichen brennbaren Gase sollte darin verbrannt werden, so bedarf das dabei zu beobachtende Verfahren keiner Erläuterung. Sollte dagegen der Sauerstoff im Wasserstoff verbrannt werden, so wurde der Kork aus der Hülse genommen und das Gas entzündet, während es allmählig aus der Hülse ausströmen gelassen wurde, um das Hineinbrennen zu verhüten. Der Sauerstoff, welcher mit gehöriger Kraft aus einer kleinen Ansatzröhre strömte, die an das Ende einer andern, mit einem Gasbehälter, worin sich Sauerstoff befand, in Verbindung stehenden biegsamen Röhre befestigt war, wurde rasch durch den brennenden Wasserstoff in die Flasche streichen gelassen, und das Ende der biegsamen Röhre zurück in die Hülse gebracht. Der ausserhalb der Flasche brennende Wasserstoff wurde jetzt ausgelöscht und der Sauerstoff brannte nun in demselben.

Liess sich dagegen das Gas in einem gewöhnlichen Gasbehälter mit Wasser nicht absperren, wie z. B. die Dämpfe von salpetriger Säure, so wurde es in einer Flasche mit weiter Oeffnung bereitet, und wenn diese damit angefüllt war, ein Strahl von brennendem Wasserstoffgas aus einer messingenen Spitze, die an das gebogene Ende einer Glasröhre befestigt war, welche mit einer biegsamen Röhre in Verbindung stand, hineingelassen; oder sollte die Operation mit Chlor vorgenommen werden, so wurde ein Cylinder mit diesem Gase in der pneumatischen Wanne gefüllt und wie zuvor ein Gasstrom hineingelassen, indem eine zinnerne Platte so an die Röhre befestigt war, dass sie den Cylinder bedeckte und den Gasstrom

bis an den Boden hinabstreichen liess. Sollten dagegen diese Gase verbrannt werden, so wurden die Materialien in eine kleine Flasche gebracht, an die eine mit einem in die Hülse der Flasche passenden messingenen Ansatzstücke versehene Röhre befestigt war, und der Gasstrom in die Flasche geleitet.

Vermittelst eines solchen Apparates wurde Sauerstoff in Wasserstoff, ölbildendem Gas, Kohlenwasserstoffgas, Schwefelwasserstoffgas und Kohlenoxydgas verbrannt. Stickstoffoxydul wurde in Wasserstoff und Kohlenwasserstoffgas, Dämpfe von salpetriger Säure in Wasserstoff, Chlor in Wasserstoff, und Gemenge dieser Gase mit Stickstoff oder Kohlensäure, z. B. gewöhnliche atmosphärische Luft, in denselben Gasen verbrannt.

Aus diesen Versuchen erhellte, dass Sauerstoff, atmosphärische Luft, Stickstoffoxyd, salpetrige Säure und Chlor nicht allein wirklich, sondern auch dem Augenscheine nach, eben so brennbar sind wie Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffgas, und diese dagegen die Verbrennung unterhalten können. Der Unterschied entsteht blos aus dem zufälligen Umstande, dass der Sauerstoff in der atmosphärischen Luft enthalten ist, und dass kohlenwasserstoffhaltige Substanzen aus andern Körpern sich in derselben verbreiten. Zwischen beiden Arten von Körpern ist in der That kein Unterschied, da die Erscheinungen der Verbrennung aus der Verbindung der beiden entgegengesetzt elektrischen Substanzen entstehen.

Weder die Verbrennung des Joddampfes in Wasserstoff, noch das Umgekehrte gelang, da die Verwandtschaft beider zu einander nicht stark genug zu sein scheint. Stickstoffoxyd brennt nicht im Wasserstoff, noch findet der umgekehrte Fall statt. Diess ist ziemlich merkwürdig, da die beiden Bestandtheile dieses Gases hinsichtlich ihrer Dichtigkeit sich ganz in denselben Umständen befinden wie ein einfaches Gemenge derselben. Jedoch ist es weniger auffallend, bringt man dabei den Umstand in Erwägung, dass ein Gemisch der beiden Bestandtheile nicht detonirt, sondern in Berührung mit der Luft mit einer Flamme verbrennt.

Als die Producte dieser Verbrennung werden gewöhnlich Wasser und reiner Stickstoff angegeben. Dieser Schluss gründet sich auf die Annahme, dass das Stickstoffoxyd ganz zersetzt werde. Es scheint aber vielmehr, dass der Sauerstoff bei

der Verbrennung des Wasserstoffs von der Luft hergegeben und dass das Stickstoffoxyd entweder gar nicht, oder blos theilweise zersetzt wird, da dabei reichliche Dämpfe von salpetriger Säure erzeugt werden, das Experiment mag nun so angestellt werden, dass sie zusammen in einem Cylinder, sogar mit Ueberschuss von Wasserstoff, verbrannt werden oder dass das aus einer Ansatzröhre strömende Gemenge entweder in Sauerstoff oder der Sauerstoff in ihm verbrannt wird.

Ich hatte erst sehr wenige von diesen Versuchen angestellt, als ich bemerkte, dass die Flammen ein sehr verschiedenes Aussehen zeigten. Die Wasserstoffflamme z. B. wird, wenn sie aus Luft in Sauerstoff übertritt, kleiner, glänzender und dichter. Ich bemerkte gleichfalls, dass der Sauerstoffstrom in Wasserstoff viel kleiner war als der des Wasserstoffes in Sauerstoff. Die Flamme des Wasserstoffes in Chlor, Stickstoffoxydul oder salpetriger Säure war viel grösser als in der Luft. Die Flammen dieser Gase in Wasserstoff waren dagegen klein und concentrirt. In allen diesen Fällen wurden die Gase aus derselben Ansatzröhre mit möglichst gleicher Geschwindigkeit hervorgelassen.

Ehe ich Bemerkungen über die Ursachen dieser Verschiedenheiten mache, ist es nöthig, die Structur der Flamme zu betrachten. Diese ist bis jetzt bei der Flamme eines gewöhnlichen Lichtes oder eines Stromes von Kohlengas beobachtet worden. Sie besteht hier nach den früheren Beobachtungen 1) aus einem dunkeln, im Mittelpuncte befindlichen, aus unvermischtem, nicht verbranntem Gase bestehenden Theile; 2) aus einem sehr leuchtenden weissen, den dunkeln umgebenden Theile, welcher ihrem Mittelpuncte näher als ihrem Umfange ist. Dieser besteht aus festen Theilchen von Kohlenstoff, der mit Weissglühhitze verbrennt; 3) aus einer blauen Hülle, welche von dem unteren Theile der Flamme anfängt, den dunkeln Theil umgiebt und sich eine Strecke an den Seiten des weissen Theiles hinauf ausdehnt: man nimmt an, dass diese aus dem in unzersetztem Zustande verbrennenden Gase besteht; 4) aus einer Hülle von hellblauer Farbe, die ein wenig in's Blassrothe oder Lilas spielt: sie besteht aus dem eigentlichen brennbaren Gemenge und ist der heisseste Theil der Flamme, dieser Theil ist unten am dünnsten, nimmt aber nach oben an

Dicke zu, wo natürlich die Hitze am stärksten ist; endlich besteht die Flamme 5) aus einer andern Hülle von einer gelblich-braunen Farbe, welche vornehmlich den oberen Theil bedeckt und aus nicht verbrannter Substanz oder den Producten der Verbrennung besteht. Diese zwei letzteren Theile sieht man wegen des grossen Umfanges und Glanzes des leuchtenden weissen Theiles der Flamme des Kohlengases nicht gut.

Die Erklärung des Aussehens dieser verschiedenen Theile ist ziemlich einleuchtend. Das aus der Ansatzröhre strömende Gas breitet sich in die atmosphärische Luft aus, bis es sich mit einer hinreichenden Menge Sauerstoffgas gemengt hat, um ein brennbares Gemenge zu bilden. Jedoch wird es beim Aufsteigen durch die umgebende Flamme stark erhitzt und setzt festen Kohlenstoff ab, dessen Verbrennung den weissen Theil der Flamme ausmacht.



Verbrennt ein Strom Kohlengas oder Oelgas in Sauerstoff, so sind die Theile der Flamme ganz dieselben, weichen aber hinsichtlich ihres Aussehens beträchtlich ab. Der dunkle Theil, der weisse Theil und die blaue Hülle *1*, *b*, *a* haben an Grösse sehr abgenommen und sehen gleichsam wie zusammengedrückt aus, während der weisse Theil jedoch glänzender ist. Der hellblaue Theil dagegen, *2*, ist bedeutend grösser, da die Hülle der Flamme weit dicker wird, und die Hitze ist weit stärker, indem ein kleiner Platindraht leicht dadurch geschmolzen wird. Der gelbe Schweif, *3*, ist jetzt auch vollkommen sichtbar. Die ganze Flamme ist auch weit kleiner als in der gewöhnlichen Luft. Diese Veränderungen rühren blos von der durch den unverdünnten Sauerstoff erzeugten vollkommnern Verbrennung her, wobei ein grösserer Theil des Gases auf einmal verbrannt wird. Die Verminderung der Grösse sowohl dieser Flamme als der Flammen im Allgemeinen in Sauerstoff, in Vergleich mit gewöhnlicher Luft, entsteht daher, dass in der letztern das Gas sich durch einen weit grösseren Raum verbreiten muss, ehe es eine hinreichende

Menge Sauerstoff findet, um eine vollständige Verbrennung zu bewirken.

In der Flamme dagegen, wo sich keine feste Substanz absetzte, wie in der des Wasserstoffes, ist das Aussehen viel einfacher. In diesem Falle (wenn sie in Sauerstoff brennt) besteht sie aus einem dunkeln in der Mitte befindlichen Theile von unvermischtem Gase, *1*, aus einer lilasblauen Hülle des explodirenden Gemenges, *2*, und aus der äusserlichen Hülle und dem Schweife nicht verbrannter Substanz oder der Verbrennungsproducte, *3*, die beide oft eine grüne Farbe haben.

Oelbildendes Gas, welches mit derselben Kraft und aus derselben Ansatzröhre wie Wasserstoff ausströmt, verbrennt mit einer weit grösseren Flamme. Diess lässt sich leicht erklären, da es sein funfzehnfaches Volumen Luft zur Verbrennung erfordert, während Wasserstoff blos das zweiundeinhalbfache Volumen erfordert. Daraus erhellt der Einfluss der Menge auf die Grösse der Flamme. Wasserstoff erfordert aber blos sein eignes Volumen Chlor oder Stickstoffoxydul zur Verbrennung und dennoch ist seine Flamme in diesen Gasen viel grösser als in der Luft. Dagegen brennen diese mit einer sehr kleinen Flamme in Wasserstoff. Die einzige Ursache, der diess beigemessen werden kann, scheint mir in ihrer verschiedenen Diffusibilität zu liegen. Aus Graham's Versuchen kennen wir jetzt das Gesetz der Verbreitung der Gase, dass dieselbe sich umgekehrt verhält, wie die Quadratwurzel ihrer Dichtigkeiten; so dass Wasserstoff, ein leichtes Gas, sich weit schneller durch das Chlor verbreitet, als Chlor, ein schweres Gas, durch das Wasserstoffgas.

Diess sind also die beiden Ursachen, aus denen ich das verschiedene Aussehen verschiedener Flammen erkläre, und sie wurden durch alle Versuche, die ich anstellte, bestätigt. Wahrscheinlich sind sie nicht die einzigen Ursachen, sie sind aber die hauptsächlichsten, besonders bei den einfachen Gasen. Es wurde eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt, um wo möglich das genaue Verhältniss der Wirkung dieser zwei Ursachen aufzufinden, ich konnte aber mit dem Apparate, den ich besass, meinen Zweck nicht erreichen. Die einzige Art und Weise, wie ich den Gasstrom reguliren konnte, war die

mehr oder weniger weite Oeffnung des Hahnes, durch den der Gasbehälter mit Wasser versehen wurde, was gewiss unzureichend ist, wo Genauigkeit erfordert wird. Bei einigen auf die bereits angegebene Weise bereiteten Gasen konnte ich selbst zu diesem Hülfsmittel nicht meine Zuflucht nehmen. Die Eigenthümlichkeiten der Grösse u. s. w., welche ich hier angebe, sind jedoch so gross und entschieden, dass hinsichtlich ihrer kein Zweifel übrig bleibt.

Zur Erläuterung dieser Bemerkungen will ich einige Beispiele geben. Die Verbreitung des Sauerstoffes verhält sich zu der des Wasserstoffes wie 1 zu 4, oder wie die Quadratwurzel ihrer specifischen Gewichte (das des Wasserstoffes = 1). Der Unterschied der Grösse ihrer Flammen ist jedoch nicht so gross, als man daraus in Vergleich mit Chlor vermuthen sollte. Um diess zu erklären, muss man sich erinnern, dass der Sauerstoff sein doppeltes Volumen Wasserstoff zur Verbrennung erfordert, so dass er sich weiter durch den Wasserstoff verbreiten muss als es sonst nöthig sein würde, wodurch seine Flamme grösser wird. Die Flamme des Wasserstoffes im Sauerstoffe ist aus demselben Grunde kleiner als es sonst der Fall sein würde. Diess lässt sich auf folgende Weise denken:

Volumen.	Spec. Gewicht.	Diffusibilität.	Umgekehrtes Verhältniss der Menge.
1	16 Sauerstoff	1	× 2 = 2
2	1 Wasserstoff	4	× 1 = 4.

Wir wollen jetzt das Kohlenoxydgas auf dieselbe Weise behandeln.

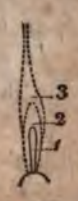
Volumen.	Spec. Gewicht.		Diffusibilität.	Umgekehrtes Verhältniss der Menge.
1	16	Sauerstoff	3,75	× 2 = 7,5
2	14,12	Kohlenoxyd	4,00	× 1 = 4,0.

In diesem Falle sollte die Flamme des Sauerstoffes grösser sein als die des Kohlenoxydes (das heisst, wenn sie in einander brennen), weil ihre Diffusibilität fast gleich ist und eine grössere Menge Kohlenoxyd erfordert wird. Beim Versuche fand ich, dass diess wirklich der Fall war. Diess ist das einzige Beispiel von unvermischten Gasen, wo die Sauerstoffflamme grösser ist als die der andern Substanz. Auf dieselbe

Weise kommen die Flammen des Sauerstoffgases und Schwefelwasserstoffgases hinsichtlich ihrer Grösse einander nahe.

Die Grösse der Flamme des Chlors im Wasserstoff und des Wasserstoffes im Chlor sollte blos von der Diffusibilität dieser Gase abhängen, da sie sich in gleichem Volumen verbinden. Da ich das Chlor nicht in dem Gasbehälter hatte, konnte ich die Grösse seiner Flamme nicht genau kennen lernen; aber den angestellten Versuchen zufolge war sie sehr klein, ähnlich der des Sauerstoffes. Eben so ist die des Stickstoffoxydules, und auch salpetrige Säure hat eine kleine Flamme. Die Flamme des Wasserstoffes in diesen Gasen ist sehr gross, hat eine grünliche oder gelbliche Farbe, ist etwas dunkel in der Mitte, *1*, am glänzendsten und heissesten um die Mitte des äusseren Theiles, *2*, aber ihrem Aussehen nach sehr ausgebreitet.

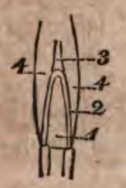
Die Flamme des Sauerstoffes im Wasserstoffe besteht aus einem dunkeln in der Mitte befindlichen schmalen Theile, *1*, umgeben von einer lilasblauen Flamme von kleinem Umfange, *2*, und dann von einer dunkel gelblichen Hülle und Schweife, *3*. Die Hitze ist in dem blauen Theile concentrirt, wo der Platindraht schmilzt und glänzende Funken sprüht, da die Hitze in einen so kleinen Raum zusammengedrängt ist.



Die Flamme des Sauerstoffes im ölbildenden Gase dient als ein sehr schönes und belehrendes Beispiel. Da der Sauerstoff unter den beiden Gasen sich am wenigsten ausbreitet, und da er blos ein Drittel seines Volumens vom ölbildenden Gase erfordert, um ein gehörig brennbares Gemenge zu geben, so vereinigen sich diese beiden Umstände, um seine Flamme klein zu machen. Wir haben daher in diesem Gase eine kleine hellblaue, in der Mitte etwas dunkle Flamme. In dieser blauen Flamme ist die stärkste Hitze, welche den Platindraht schmelzt,

in *1* und *2*. Diesen Theil umgiebt eine dunkle hochgelbe Flamme, *b*, welche an den Rändern roth und in der Mitte dunkel ist, und erstreckt sich weit über ihn hinaus. Sie besteht offenbar aus festem heissen Kohlenstoff, wovon eine sehr grosse Menge sich als Rauch abschied und an die Wände der Flasche anhing.

Die Gase wurden auch mit Stickstoff und Kohlensäure gemischt. Wurde ein reines Gas in einem solchen Gemenge verbrannt, so war seine Flamme sehr vergrössert, da es sich weiter ausbreiten musste, bis es eine hinreichende Menge des andern fand. So brennt Wasserstoff, wie bereits erwähnt ist, mit einer grösseren Flamme in der gewöhnlichen Luft als in Sauerstoff, und Sauerstoff mit einer sehr grossen Flamme in Wasserstoff, welches mit seinem doppelten Volumen Stickstoff oder Kohlensäure verdünnt ist. Bei der Vermischung mit dem Gase, welches aus der Ansatzröhre ausströmen musste, wurde eine entgegengesetzte Wirkung hervorgebracht. So brannte des Gemenge von Stickstoff oder Kohlensäure mit Wasserstoff mit einer kleineren Flamme in Sauerstoff als reiner Wasserstoff, und die gewöhnliche Luft brannte mit einer viel kleineren Flamme in Wasserstoff als der Sauerstoff — da weniger Gas ausströmt und natürlich eher die gehörige Menge Wasserstoff findet. — In diesem Falle war die Flamme der Luft so wie sie in der beistehenden Figur dargestellt ist, indem sie aus der weiten Oeffnung eines Pfeifenstieles brennt: *1*, dunkel; *2*, sehr deutlich blau; *3*, dunkelrother Schweif; *4*, grünliche Hülle.



Bei diesen Versuchen wurde Kohlensäure gebraucht, um ihre Wirkungen mit denen des Stickstoffes vergleichen zu können, indem ich voraussetzte, dass wegen ihrer grösseren Dichtigkeit ein darin brennender Gasstrom weiter ausgedehnt oder in einem höheren Grade verbreitet werden würde als in einem ähnlichen Gemenge mit Stickstoff. Ich fand, dass diess wirklich der Fall war. Der höhere Grad von Zusammenhang, der, wie man glauben sollte, stattfindet, wenn die gemengten Gase aus der Ansatzröhre herausgelassen werden, wurde durch

die Versuche nicht so deutlich dargethan. In einigen Fällen schien er ziemlich offenbar zu sein, in andern war er zweifelhaft. Es würden Versuche mit einem genaueren Apparate nöthig sein, um die verhältnissmässige Wirkung solcher Gemenge festzustellen.

Diese Versuche wurden in der Absicht angestellt, um aus ihnen die Thatsache zu erklären, dass die Kohlensäure für die Verbrennung nachtheiliger ist als der Stickstoff, oder wie Turner in seinen *Elementen der Chemie* sagt, einen positiv hinderlichen Einfluss auf die Verbrennung ausübt, wie daraus erhellt, dass ein Licht in einem Gasgemenge nicht brennen kann, welches aus vier Maass atmosphärischer Luft und einem Maass Kohlensäure besteht. Nach Untersuchung der Wirkung des Stickstoffes auf die Verbrennung eines Kohlengasstromes fand sich, dass durch successives Zusetzen desselben zur Luft die Flamme sich immer mehr ausbreitete, indem der Flammenkegel weiter und länger wurde und der weisse Theil abnahm oder gänzlich verschwand, wenn der Stickstoff in beträchtlichem Ueberschusse vorhanden war. Ueberstieg derselbe eine gewisse Menge, so brannte es ganz und gar nicht, augenscheinlich wegen der kühlenden Wirkung, welche durch übermässige Verbreitung hervorgebracht wurde. Ich schloss daher, dass diese Wirkung von der Dichtigkeit der Gase abhinge, und es wurden demnach bei den angestellten Versuchen folgende Resultate erhalten:

Verbrennung des Kohlengases in Gemengen von:

	Gestattet.	Verhindert.		Spec. Gew. Wasserstoff = 1.
1 Sauerstoff	7	8	Stickstoff	14,12
1 desgleichen	3	4	Salzsäure	18,42
1 desgleichen	$2\frac{1}{2}$	3	Kohlensäure	22,00
1 desgleichen	2	$2\frac{1}{2}$	Fluorsilicium	52,72.

Wir sehen daraus, dass ihre Kraft, die Verbrennung zu verhindern, im geraden Verhältnisse zu ihrer Dichtigkeit stehe. Schweflige Säure wurde auch versucht, es ergab sich aber, dass sie ungefähr dieselbe Stelle wie die Salzsäure einnimmt, was nicht der Fall sein sollte, da sie dichter als die Kohlensäure ist, indem ihr specifisches Gewicht 32,1 (Wasserstoff = 1 gesetzt) beträgt. Es erhellt jedoch, dass sie zersetzt

wird, wenn mehr als eine gewisse Menge Sauerstoff vorhanden ist, um die Verbrennung lebhafter zu machen, wie z. B. bei Betrachtung der Flamme sich ergab, dass die äussere blaue Hülle der Flamme, wo hauptsächlich die Verbrennung stattfindet, grösser war und eine beträchtlich stärkere Farbe hatte. Zugleich wurde ein rothes streifiges Aussehen der Flamme beobachtet, welches dem in der Flamme des Schwefelwasserstoffes ganz ähnlich war und, wie ich glaube, von der Abscheidung einiger Theilchen Schwefel herrührt; ganz damit übereinstimmend, dass Wasserstoff und Kohlenstoff bei der Temperatur der Entzündung schweflige Säure zersetzen.

Humphry Davy stellte Versuche an über die Wirkung verschiedener Gasgemenge auf die Verhinderung der Explosion des Sauerstoffes und Wasserstoffes, worüber er eine Tabelle gegeben hat. Auf viele derselben passt diese Erklärung nicht, da der grössere Theil von denen, die er anwandte, verbrennliche Gase waren, und es finden höchst wahrscheinlich in diesem Falle andre Ursachen statt, welche Einfluss auf das Resultat haben und die man nur bei Anwendung unverbrennlicher Gase vermeiden kann. Indessen hat er bemerkt, dass eine Wachskerze in Luft auslöscht, welche $1/_{20}$ Fluorsilicium und $1/_{6}$ Salzsäure enthält, so wie auch dass eine grössere Menge von Wasserdampf nöthig ist, um die Explosion von Sauerstoff und Wasserstoff zu verhindern, als von Stickstoff. Diese letztere Thatsache wird gewöhnlich von chemischen Schriftstellern mit der Hitze in Verbindung gebracht, die nothwendig ist, um den Dampf in Gasform zu erhalten, es scheint aber vielmehr einer von den Fällen zu sein, welche sich nach dem allgemeinen Gesetze richten, dass *bei unverbrennlichen Gasen, welche unzersetzt zurückbleiben, die Kraft, die Verbrennung zu hindern, in geradem Verhältnisse mit ihrer Dichtigkeit steht.* Welches genau das Verhältniss sei, kann ich jetzt nicht sagen; indem ich aber mit dem Dampfe anfange, welcher ein specifisches Gewicht = 9 (Wasserstoff = 1 gesetzt) hat, so ergiebt sich, dass bei den Gasen diese Kraft immer in der Ordnung zunimmt, wie sie bereits in der Tabelle angegeben ist, nämlich: Stickstoff, Salzsäure, Kohlensäure und Fluorsilicium. Der Dampf wasserfreier Schwefelsäure, specifisches Gewicht = 40,1, muss zwischen der Kohlensäure und dem Fluorsilicium

stehen, wenn keine Zersetzung stattfindet. Ich habe darüber noch keine Versuche angestellt. *Diese Wirkung der Dichtigkeit auf die Abkühlung der Flamme hängt von der übermässigen Verbreitung der Flamme in den dichteren Gasen ab.*

Die Wirkung der Diffusibilität auf eine in einem andern Gase brennende Flamme ist ziemlich einleuchtend, denn sie ist sichtbar. Werden aber die Gase in einem Gefässe zusammen gemengt, so lässt sich ihr Einfluss nicht so leicht bemerken. Es scheint mir jedoch, dass sie in diesem Falle auf eine ähnliche Weise wirkt. Lässt man einen elektrischen Funken durch ein explodirendes Gemenge gehen, oder bringt einen erhitzten Körper damit in Berührung, so finden Verbindung und Verbrennung unter den Theilchen in unmittelbarer Nähe der anregenden Ursache statt und pflanzen sich von da weiter fort zu dem übrigen Theile des Gemenges. Wenn die Gase rein sind, so erfolgt diess augenblicklich; sind sie aber verdünnt durch ein andres Gas, so kann man das Fortschreiten der Flamme leicht sehen. Bei einem Gemenge, welches vermittelst des elektrischen Funkens nicht explodirt, denke ich mir, dass die Theilchen des unmittelbar dem Einflusse des Funkens unterworfenen verbrennlichen Gemenges sich verbinden, da diess aber zu sehr ausgebreitet ist, entweder wegen zu grosser Verdünnung oder wegen zu grosser Diffusibilität in einem dichteren Gase, so nimmt die Hitze so sehr ab, dass sie eine Verbindung des übrigen Theiles des Gemenges nicht mehr bewirken kann. Diese Ansicht scheint dadurch bestätigt zu werden, dass, wie Turner sagt, (*Turner's Elements, sechste Ausgabe. S. 252*) ein explodirendes Gemenge, welches allzu sehr durch Luft verdünnt ist, um vermittelst Elektricität explodiren zu können, ohne Explosion durch eine Menge auf einander folgender elektrischer Funken verbunden werden kann, da hierbei immer neue Theilchen des Gemenges der unmittelbaren Wirkung des Funkens unterworfen werden. Diese Ansicht wird noch durch andre Betrachtungen unterstützt.

In der von mir entworfenen Tabelle scheint das Fluorsilicium nicht so kräftig zu wirken, als es der Fall sein sollte. Diess hängt aber wahrscheinlich von seiner Unreinheit ab. Diese Versuche müssen nach einem grösseren Maasstabe wiederholt werden, da die meinigen mit einem Cylinder angestellt wur-

den, der bis ungefähr vier Unzen Wasser fassen konnte, und mit einer noch kleineren pneumatischen Wanne, die blos 6 oder 7 Pfund Quecksilber enthielt.

Diese Untersuchungen werfen ein gehöriges Licht auf die Wirkung des Löthrohres. Der Luftstrom, welcher in den mittlern kalten Theil der Flamme geblasen wird, befindet sich genau in demselben Falle und hat ganz dasselbe Aussehen, wie ein in Kohlenwasserstoff brennender Luftstrom, nur dass er von einer heissen Flamme umgeben ist und durch diesen Umstand verstärkt wird. In diesem Falle sehen wir beide Erscheinungen zugleich, indem der Dampf in der Luft brennt, und die Luft in dem Dampfe. Daher kommt es auch, dass die Flamme des Löthrohres so deutlich wahrzunehmen ist, wenn der Luftstrom durch den inneren Theil der Flamme getrieben wird, und so verschieden davon, wenn er auf den oberen Theil gerichtet wird, wo er, da das Gas bereits mit Luft gemengt ist, nur als ein mechanisches Agens wirken kann.

Diess kann man recht gut beim Schwefel sehen. Ein Schmelztiegel von mässiger Grösse wurde ungefähr auf ein Drittel mit Schwefel angefüllt und auf ein Kohlenfeuer gesetzt, bis Sieden eintrat. Ein Sauerstoffstrom wurde mit einer gewissen Kraft auf den oberen Theil der Höhlung des Schmelztiegels getrieben, mitten in die blaue Flamme der Schwefeloberfläche. Eine starke, gelbliche, spitz zulaufende Flamme wurde bemerkt, die in der Mitte etwas dunkel, an den Rändern und dem Schweife roth war und ungefähr einen Zoll in der Länge hatte. Derselbe Versuch wurde unter denselben Umständen wiederholt, wobei statt des Sauerstoffes Luft angewendet wurde. Ein sehr dünner blauer Flammenstrahl war der Beobachtung zufolge in der Mitte etwas dunkel, an dem Schweife roth und bedeutend kleiner als der des Sauerstoffes. Diese Flammen breiten sich natürlich vermittelst der Hitze des Dampfes zu ihrem doppelten Volumen aus, aber ihre verhältmässige Grösse stimmt mit den bereits aufgestellten Grundsätzen überein.

Den Einfluss der Menge bemerkt man auch recht gut, wenn verdünnte Gase beim Ausströmen aus einer Ansatzröhre verbrennen. So brennt 1 Sauerstoff und 8 Stickstoff oder Koh-

lensäure nicht in der mit Wasserstoff aus der gewöhnlich gebrauchten messingenen Ansatzröhre oder aus der Pfeifenröhre angefüllten Flasche, es ist aber der Fall, wenn sie aus der Oeffnung der biegsamen Röhre von etwa ein Fünftel Zoll im Durchmesser ausströmt, wobei sie einen dünnen, blauen, hohlen Flammenkegel, wie beistehende Figur zeigt, bildet. Zuweilen fehlte diesem Kegel die Spitze, und er löschte aus, wenn ich das Gas mit grösserer Geschwindigkeit ausströmen liess. In den Fällen, wenn das verdünnte Gas aus einer kleinen Oeffnung ausströmt, ist die durch das brennbare Gemenge der Gase erzeugte Hitze so gering, dass sie durch die Schnelligkeit des Stromes abgekühlt wird. Aus einer grösseren Oeffnung strömt es lamgsamer heraus, und die kleine Menge von dem sich bildenden brennbaren Gemenge macht die beobachtete dünne Hülle der Flamme aus.

Diess scheinen also die vornehmsten Ursachen zu sein, durch welche die Grösse und das Aussehen der Flammen bestimmt wird, welche beide bis jetzt, so viel ich weiss, noch nicht beobachtet oder beschrieben worden sind. Indessen sind diess wahrscheinlich nicht die einzigen Ursachen, besonders bei zusammengesetzten Gasen. Ich habe einige Beobachtungen über diese angestellt und einige Eigenthümlichkeiten, z. B. beim Stickstoffoxydul, bemerkt. Ich werde jedoch diese für jetzt nicht berücksichtigen, bis ich sie genauer untersucht habe. Eine Eigenthümlichkeit in der Flamme des Wasserstoffes muss oft schon bemerkt worden sein, nämlich ein grüner Strahl im Innern des gewöhnlichen, dunkeln, in der Mitte befindlichen Theiles, und wenn die Flamme vollkommen ist, ein dunkler in der Mitte befindlicher Theil sogar in dieser. Da sich meine Erklärung dieser Eigenthümlichkeit blos auf unerwiesene Vermuthungen gründet, so will ich jetzt weiter nichts darüber sagen. Auch die so oft erwähnten äusseren Hüllen und Schweife haben hinsichtlich der Farbe und des Aussehens Eigenthümlichkeiten, welche untersucht zu werden verdienten.

Diese Bemerkungen haben, wie ich hoffe, etwas mehr Licht auf die Natur der Verbrennung der Gase und die dabei sich äussernden Einflüsse geworfen. Es scheint der Mühe werth, die Untersuchung weiter fortzusetzen, um genaue Resultate zu

erhalten. Dazu wird ein besserer Apparat erfordert. Ein höchst wesentliches Instrument ist ein Glasbehälter, aus dem das Gas mit irgend einem erforderlichen Grade von Kraft und mit bedeutender Genauigkeit herausgetrieben werden kann. Ich will auch noch bemerken, dass, obgleich eine Flasche für die meisten Flammen recht gut gebraucht werden kann, sie doch nicht gut zu denen passt, welche mit atmosphärischer Luft in reichlicher Menge und ungehindert versehen werden müssen. So brennt ölbildendes Gas kaum in der mit Luft angefüllten Flasche, es brennt mit heftig zitternder Bewegung, als suchte es Luft und löscht dann aus. Diesem Uebelstande kann nicht dadurch abgeholfen werden, dass Luft mit Gewalt hineingetrieben wird, da die dadurch erzeugte Bewegung die Flamme auslöscht. Wird die Untersuchung mit noch grösserer Genauigkeit fortgesetzt, so können wahrscheinlich Resultate erhalten werden, welche dazu dienen können, die Natur und Eigenschaften der Gase aufzuklären. Unterdessen will ich die Untersuchung, so weit ich kann, fortsetzen, um den bereits erhaltenen Resultaten grössere Genauigkeit zu ertheilen oder neue, mit dem Gegenstande in Verbindung stehende, Bemerkungen zu machen.

---

*Versuche über die Leuchtkraft verschiedener Lampen *).*

Von

KARMARSCH und Dr. HEEREN.

Es ist hinreichend bekannt, dass eine und dieselbe Menge eines bestimmten Brennstoffes, unter verschiedenen Umständen verbrannt, eine ungleiche Menge Licht entwickeln kann. Bezieht man diese Thatsache zunächst auf Lampen, so lassen sich zwar nach wissenschaftlichen Grundsätzen die Bedingungen angeben, unter welchen die Verbrennung des Oeles in einer Lampe am vollkommensten (d. h. mit der grössten Licht-Entwickelung) von Statten geht; zu erforschen jedoch, wie durch die Construction der Lampen jenen Bedingungen in dem möglich höchsten Grade Genüge geleistet werden könne, ist noth-

*) Mittheilungen des Gewerbe-Vereins für das Königr. Hannover. 15. Lieferung.

wendig Sache der Erfahrung, und der Lampenfabricant darf seine Aufmerksamkeit diesem Puncte nicht entziehen, wenn er den gerechten Forderungen des Publicums wahrhaft entsprechen will.

Die vollkommenste Lampe ist ohne Zweifel diejenige, in welcher aus einer gegebenen Menge Oel die grösste Menge Licht entwickelt wird. Die *Lichtmenge* aber wird dadurch bestimmt, dass man die *Stärke des Lichtes* mit der *Dauer des Brennens* multiplicirt. Der Natur der Sache nach lässt sich die Lichtstärke nur *vergleichungsweise* bestimmen, und demzufolge können auch die Lichtmengen nur durch *Verhältnisszahlen* ausgedrückt werden, die, einzeln betrachtet, keine Bedeutung haben. Hätte man z. B. beobachtet, dass von zwei Lampen A und B die erstere genau doppelt so stark leuchtet als zie zweite, so könnte man willkührlich die *Lichtstärken* durch die Zahlen 100 und 50 ausdrücken. Hätte nun ferner das Licht von A durch zwei Stunden und jenes von B durch drei Stunden in der angegebenen Stärke fortgedauert, so wäre die *Lichtmenge*

$$\text{von A} = 100 \times 2 = 200,$$
$$\text{von B} = 50 \times 3 = 150;$$

welche Zahlen sich wie 4 zu 3 verhalten. Um den Werth der Lampen für den Gebrauch zu schätzen, muss nun noch auf die Oelmenge Rücksicht genommen werden, welche zur Erzeugung jener Lichtmengen erforderlich war. Je grösser, gleiche Lichtmenge vorausgesetzt, der Oelverbrauch ist, desto geringer ist die *Leuchtkraft* der Lampe, d. h. ihre Fähigkeit, Licht aus dem Oele zu entwickeln. Es ergiebt sich mithin der Ausdruck für die Leuchtkraft, wenn man die Lichtmenge durch das Gewicht des verzehrten Oeles dividirt. Gesetzt die Lampen A und B hätten in den angegebenen Zeiten gleich viel Oel verzehrt; so würde auch ihre Leuchtkraft sich wie 4 : 3 verhalten. Wären aber z. B. von A 4 Loth und von B 5 Loth Oel verbrannt worden; so hätte man die *Leuchtkraft* für die Lampe A $= {}^{200}/_{4} = 50$, und für die Lampe B $= {}^{150}/_{5} = 30$; wonach erstere $1^2/_3$ Mal so viel Leuchtkraft besitzt, als letztere.

Die Leuchtkraft der Lampen hängt von vielen einzelnen, zum Theile scheinbar geringfügigen, Umständen ab, welche

bei dem Baue und bei dem Gebrauche derselben berücksichtigt werden müssen. Die einzige bisher vorhandene gründliche Original-Arbeit über diesen Gegenstand rührt von dem französischen Physiker Peclet her, dessen Werk *) von jedem Lampenfabricanten genau studirt werden sollte. Der Verfasser hat darin auch die Resultate vieler Versuche mitgetheilt, welche über die Leuchtkraft verschiedener Lampen von ihm angestellt worden sind. Versuche dieser Art verdienen eine vielfältige Wiederholung, weil die Schlüsse, welche man aus ihnen ziehen kann, desto sicherer und fester begründet sind, auf je zahlreichere Erfahrungen sie sich stützen. Deshalb, und weil es uns von Interesse zu sein schien, insbesondere auch die vorzüglichsten hier verfertigten und gangbaren Arten von Lampen einer Prüfung zu unterwerfen, haben wir uns mit einer Reihe darauf bezüglicher Versuche beschäftigt, deren Ergebnisse wir hiermit vorlegen. Diese Untersuchung wurde uns zunächst durch die besondere Gefälligkeit möglich gemacht, mit welcher der hiesige sehr geschickte und thätige Lampenfabricant Herr Beckmann jun. sowohl die nöthigen Lampen zu unserer Disposition stellte, als durch persönliche Theilnahme an den Versuchen deren Ausführung beförderte.

Als Vergleichungspunct für die Lichtstärke wurde, wie auch von Peclet geschehen ist, eine französische Uhrlampe (von Carcel) angewendet. Diese Art Lampen zeichnet sich, allen vorhandenen Erfahrungen nach, durch ein sehr gleichförmiges Licht und durch eine höchst wirkungsvolle Verbrennung des Oeles aus. Hinsichtlich des ersteren Punctes weicht man — wie Peclet gezeigt hat — wenig von der Wahrheit ab, wenn man das Licht der Uhrlampe als gleichbleibend während der Dauer des Brennens annimmt; wovon die Ursache darin liegt, dass die Zuführung des Oeles nach dem Dochte durch das Uhrwerk mit einer grossen Regelmässigkeit und unabhängig von der Haarröhrchen-Wirkung des Dochtes stattfindet. Die auf die Lichtentwickelung Einfluss habenden Abmes-

*) *Traité de l'éclairage*, Paris, 1837. Eine deutsche Bearbeitung ist unter folgendem Titel erschienen: Die Kunst der Gebäude-, Zimmer- und Strassen-Erleuchtung, von J. Ch. G. Weise. Ilmenau, 1829. (Einen Auszug enthält Erdmann's Journal für technische und ökonomische Chemie Bd. 1.)

sungen aller bei den Versuchen gebrauchten Lampen, sind im Folgenden — nach französischem und hannoverschem Maasse — zusammengestellt.

No. I. *Uhrlampe von Carcel.*

Das im Fusse dieser Lampe angebrachte Pumpwerk geht in Einem Aufzuge der Feder 15½ Stunden lang und arbeitet so gleichmässig, dass in der ersten Stunde des Ganges 6¾ Loth Oel, und in der neunten Stunde noch 5¾ Loth in den Brenner gehoben werden, was noch immer weit mehr ist als wirklich verbrennt, so dass fortwährend ein sehr bedeutendes Ueberfliessen stattfindet. Bekanntlich gründet sich die Vorzüglichkeit der Uhrlampen wesentlich auf diesen Umstand. — Der Brenner der gegenwärtigen Lampe ist von Weissblech.

		Millimeter.		Linien.
Innerer Durchmesser des cylindr. Brenners		17	oder	8.4
Aeusserer Durchmesser desselben		23	„	11.3
Breite des Dochtraums		3	„	1.5
Zugglas	Dessen Höhe, vom Brenner an gemess.	172	„	84.6
	Unterer Durchmesser	40	„	19.7
	Oberer „	31	„	15.3
	Höhe des Bauches oder Einziehung über dem Brenner	10	„	4.9
Weite des äussern Luftzuges, d. h. Entfernung des Zugglases vom Brenner, ringsherum		8½	„	4.2

No. II. *Küchenlampe mit rundem, 2 Zoll hohem und 2 Zoll weitem Gefässe, von dessen unterem Theile seitwärts schräg eine Dille für den, 4 Linien dicken, runden* (nicht hohlen) *Docht in die Höhe geht.*

No. III. *Arbeitslampe mit flachem Dochte und seitwärts angebrachtem Oelbehälter, ohne Zugglas.*

	Mm.		Lin.
Breite des Dochtes	20	=	9.8
Breite des Dochtraums im Brenner	3½	=	1.7
Durchmesser des Mantels um den Brenner	30	=	14.8

No. IV. *Arbeitslampe, der vorigen gleich, aber mit einem cylindrischen* (nicht eingezogenen) *Zugglase.*

Breite des Dochtes		19	=	9.4
Breite des Dochtraums		3½	=	1.7
Durchmesser des Mantels		30	=	14.8
Zugglas	hoch	151	=	74.3
	weit	43½	=	21.4
	Höhe seines unteren Randes über dem Brenner	5½	=	2.7

No. V. *Tischlampe mit ringförmigem Oelbehälter* (Kranzlampe) *und halbrundem Dochte;* Brenner von Weissblech; cylindrisches Zugglas.

		Mm.		Lin.
Breite des Dochtes, flachliegend		31	=	15.3
„ „ „ gekrümmt		24	=	11.8
Weite des Dochtraumes		$3\frac{1}{4}$	=	1.6
Durchmesser des Mantels		38	=	18.7
Zugglas	hoch	145	=	71.3
	weit	50	=	24.6
	über dem Brenner entfernt	$8\frac{1}{2}$	=	4.2
Kranz	äusserer Durchmesser	235	=	115.8
	innerer „	138	=	68.1
	Höhe oder Dicke	14	=	6.9
Senkrechte Entfernung der Brennermündung über dem höchsten Rande des Kranzes		$2\frac{1}{2}$	=	1.2

No. VI. *Tischlampe mit Kranz und beinahe rundem hohlem Dochte* (sogenannte Gohl'sche Lampe, von Gohl in Braunschweig selbst herrührend). Messingener Brenner; cylindrisches Zugglas.

		Mm.		Lin.
Dochtraum	innerer Durchmesser	19	=	9.4
	äusserer „	25	=	12.3
	Weite	3	=	1.5
	Breite des Raumes, der am vollen Kreise fehlt	5	=	2.5
Zugglas	hoch	145	=	71.3
	weit	45	=	22.2
	über dem Brenner entfernt	8	=	3.9
Kranz	äusserer Durchmesser	200	=	98.6
	innerer „	129	=	63.6
	Höhe	17	=	8.4
	Die Brennermündung 3 Mm. oder 1.5 Lin. höher als der oberste Rand des Kranzes.			

No. VII. *Astrallampe.* Brenner von Weissblech.

		Mm.		Lin.
Durchmesser des Brenners	aussen	$23\frac{1}{2}$	=	11.6
	„ an der durch den Ring verengerten Mündung	22	=	10.8
	innen	$15\frac{1}{2}$	=	7.6
Weite des Dochtraums	an der Mündung	$3\frac{1}{4}$	=	1.6
	unten hin	4	=	2.0
Zugglas	oberer Durchmesser	29	=	14.3
	unterer „	43	=	21.2
	Höhe, vom Brenner an	183	=	90.1
	Höhe des Bauches über dem Brenner	21	=	10.4

		Mm.		Lin.
Weite des äusseren Luftzugs		$9\frac{3}{4}$	=	4.8
Kranz	äusserer Durchmesser	257	=	126.5
	innerer " unten	216	=	106.5
	" " oben	180	=	88.6
	Höhe	20	=	9.9

Die Brenneröffnung 3 Mm. oder 1.5 Lin. über dem höchsten Rande des Kranzes.

No. VIII. *Sinumbra-Lampe.* Brenner von Weissblech; Winde mit Zahnstange.

		Mm.		Lin.
Durchmesser des Brenners	äusserer	22	=	10.8
	" oben im Ringe	$20\frac{3}{4}$	=	10.2
	innerer	13	=	6.4
Weite des Dochtraums	oben an der Mündung	$3\frac{7}{8}$	=	1.9
	unten	$4\frac{1}{2}$	=	2.2
Zugglas	oberer Durchmesser	29	=	14.3
	unterer "	41	=	20.2
	Höhe vom Brenner an	177	=	87.1
	Entfernung des Bauches über dem Brenner	$7\frac{1}{2}$	=	3.7
Weite des äusseren Luftzugs		$9\frac{1}{2}$	=	4.7
Kranz	äusserer Durchmesser	230	=	113.4
	innerer "	136	=	67.1
	Höhe	10	=	4.9

Die Brenneröffnung $2\frac{1}{2}$ Mm. oder 1.2 Lin. über dem höchsten Rande des Kranzes.

No. IX. *Arbeitslampe mit Oelflasche und flachem Dochte.* Bauchglas; messingener Brenner.

		Mm.		Lin.
Breite des Dochtes		21	=	10.4
Weite des Dochtraumes		5	=	2.5
Zugglas	oberer Durchmesser	30	=	14.8
	unterer "	42	=	20.7
	Höhe, vom Brenner an	205	=	101.1
	Entfernung des Bauches über dem Brenner	17	=	8.4

Das Oel-Niveau im Brenner 2 Mm. oder 1 Lin. unter der Brenneröffnung.

No. X. *Wandlampe mit Oelflasche und halbrundem Dochte.* Cylindrisches Zugglas; Brenner von Weissblech.

		Mm.		Lin.
Breite des Dochtes	flachgelegt	$32\frac{1}{2}$	=	16.0
	krumm	26	=	12.8
Weite des Dochtraums		4	=	2.0

16*

		Mm.		Lin.
Durchmesser des Mantels	. . . .	37	=	18.2
Zugglas	hoch	141	=	69.4
	weit	48	=	23.6
	über dem Brenner entfernt .	6	=	3.0

Das Niveau im Brenner 11 Mm. oder 5.4 Lin. niedriger als die Oeffnung.

No. XI. *Wandlampe mit Flasche und messingenem Sinumbra-Brenner.*

		Mm.		Lin.
Durchmesser des Brenners	innerer	18½	=	9.1
	äusserer	25	=	12.3
Weite des Dochtraums	. . . .	3¼	=	1.6
Zugglas	oberer Durchmesser	32	=	15.8
	unterer „	45	=	22.2
	Höhe, vom Brenner an . .	191	=	94.2
	Entfernung des Bauches über dem Brenner	15	=	7.4
Weite des äusseren Luftzugs	. . . . . .	10	=	4,9

Das Niveau im Brenner 9 Mm. oder 4.4 Lin. niedriger als die Oeffnung.

No. XII. *Liverpool-Lampe mit Oelflasche.* Brenner von Weissblech.

		Mm.		Lin.
Durchmesser des Brenners	äusserer	23	=	11.3
	„ oben, in der durch den Ring verengerten Mündung .	21	=	10.4
	innerer	15	=	7.4
Weite des Dochtraums	an der Mündung	3	=	1.5
	unten hin	4	=	2.0
Scheibe über der Flamme	Durchmesser	17½	=	8.6
	Dicke	1½	=	0.75
	Entfernung ihrer unteren Fläche über dem Brenner . . .	14	=	6.9
Zugglas	Ganze Höhe, vom Brenner an	54	=	26.6
	Durchm. des cylindr. Theils .	43	=	21.2
	„ der Kugel . . .	90	=	44.4
	Entfernung des Mittelpunctes der Kugel über dem Brenner	26	=	12.8
Weite des äusseren Luftzugs	. . . . . .	10	=	4.9

Das Niveau im Brenner 10 Mm. oder 4.9 Lin. niedriger als die Brenneröffnung.

No. XIII. *Wandlampe mit beständigem Niveau und sogenanntem Regulator*, wobei das Oel im Brenner auf solche Höhe steigt, dass es langsam ausfliesst, wenn die Lampe nicht brennt und der Zufluss nicht abgesperrt wird. Neue fran-

zösische Einrichtung. Messingener Brenner mit Schneckenwinde (s. g. Sinumbra-Winde).

		Mm.		Lin.
Durchmesser des Brenners	innerer	$14\frac{1}{2}$	=	7.1
	äusserer	20	=	9.9
Weite des Dochtraums		$2\frac{3}{4}$	=	1.4
Zugglas	oberer Durchmesser . . .	29	=	14.3
	unterer "	38	=	18.7
	Höhe, vom Brenner an . .	225	=	110.9
	Der Bauch in gleicher Höhe mit der Brennermündung.			
Weite des äusseren Luftzugs		9	=	4.4

No. XIV. *Hydrostatische Lampe*, nach der durch Einfachheit und Zweckmässigkeit bewährten Construction von Thilorier. Messingener Brenner.

		Mm.		Lin.
Durchmesser des Brenners	innerer	$18\frac{1}{2}$	=	9.1
	äusserer	23	=	11.3
Weite des Dochtraums		$2\frac{1}{4}$	=	1.1
Zugglas	oberer Durchmesser	31	=	15.3
	unterer "	39	=	19.2
	Höhe, vom Brenner an . . .	223	=	109.9
	Der Bauch in der Höhe des Brenners.			
Weite des äusseren Luftzugs		8	=	3.9

Das Oel steigt im Brenner bis ganz nahe unter die Oeffnung.

Die Art und der Gang der Prüfung, welcher die Lampen unterzogen wurden, ergiebt sich aus Folgendem:

Bei dem Anfang der Versuche wurden sämmtliche Lampen mit gereinigtem Rüböle gefüllt und mit neuen Dochten von der gebräuchlichen Länge versehen (die flachen und halbrunden Dochte waren auf die gewöhnliche Art gewichst). Die Uhrlampe (No. I), deren Licht als Maasstab diente, wurde im Mittelpuncte eines grossen Saales aufgestellt, die übrigen Lampen im Kreise rings um dieselbe, und zwar so, dass alle Flammen in gleicher Höhe brannten. Die Dochte wurden so hoch gestellt als sie es, ohne Rauch zu geben, vertragen konnten (was nach bekannten Erfahrungen eine Bedingung für die vortheilhafteste Verbrennung des Oeles ist). Das Anzünden und Auslöschen geschah mit allen Lampen gleichzeitig. Jede Lampe (die Uhrlampe ausgenommen) war mit einem Schirme umgeben, der sie ganz verdunkelte; und jedes Mal wurde nur der Schirm jener Lampe abgenommen, welche mit der Uhrlampe verglichen werden sollte. Diese Vergleichung fand von Stunde zu Stunde,

und zwar in solcher Ordnung statt, dass sie bei jeder Lampe im Durchschnitte so genau als möglich in den genannten Zeitabstand fiel. Zur Messung der Lichtstärke diente auf die bekannte Art die Beobachtung des Schattens, welchen ein dunkler eiserner Stab auf einer hinter ihm aufrecht stehenden weissen Tafel wirft. Nachdem nämlich die Tafel in einen willkührlichen Abstand von der Uhrlampe (der von 8 bis zu 18 Fuss bei den verschiedenen Versuchen betrug) gebracht war, wurde der Standpunct der zu prüfenden Lampe so lange verändert, bis die zwei auf der Tafel erscheinenden Schatten einen völlig gleichen Grad von Dunkelheit zeigten. Um hierin jeder Täuschung zuvor zu kommen, wurden jedes Mal die Schatten von uns Beiden nöthigen Falls wiederholt, beobachtet und die Stellung der Lampen corrigirt, bis das Urtheil einhellig ausfiel. Sodann wurde mittelst eines langen in Zolle eingetheilten Maassstabes der Abstand der Tafelfläche von dem Mittelpuncte der Lampenflammen gemessen. Nach einem bekannten Gesetze der Optik verhalten sich unter diesen Umständen die Lichtstärken zweier verglichenen Flammen umgekehrt wie die Quadratzahlen ihrer Entfernungen von der Tafel. Folgendes Beispiel giebt den Gang der Berechnung an. Bei einem Versuche stand, als Gleichheit der Schatten eingetreten war, die Uhrlampe 166 Zoll und die Lampe No. IX. $80\frac{1}{2}$ Zoll von der Tafel entfernt. Nun ist das Quadrat von 166, d. h. $166 \times 166 = 27556$, und das Quadrat von $80\frac{1}{2}$ $(80.5 \times 80.5) = 6480.25$; es verhielten sich also die Lichtstärken beider Lampen dieses Mal wie $27556 : 6480$, oder — wenn man, wie es stets geschah, die Lichtstärke der Uhrlampe $= 100$ setzt — wie $100 : 23.5$. Die Lampen wurden im gefüllten Zustande vor dem Anzünden gewogen und dann wieder nach dem Auslöschen: die Gewichts-Verminderung gab die Menge des verbrannten Oeles an.

Es wurden drei Reihen von Versuchen an drei auf einander folgenden Abenden vorgenommen. An dem ersten Abende brannten die Lampen sechs Stunden, ohne dass man an der Stellung der Dochte im Laufe dieser Zeit etwas veränderte. Die Versuche am zweiten Abende waren eine blosse Wiederholung hiervon, um aus den zweifachen Resultaten einen sichern Schluss ziehen zu können; die Dochte wurden vor Anfang dieser zweiten Reihe von Versuchen, so weit sie verkohlt waren, abgeschnitten und die Oelfüllung wurde erneuert. Am dritten Abende brannten die Lampen (abermals neu gefüllt und mit neu abgeschnittenen Dochten) nur zwei Stunden, weil die Absicht war, eine Vergleichung innerhalb der ersten Zeit des Brennens vorzunehmen, wo noch keine der Lampen eine erhebliche Verminderung ihrer Lichtstärke erfährt. Die folgenden Tabellen enthalten eine Zusammenstellung der durch sämmtliche Versuche gewonnenen Resultate.

Tabelle I.

(Die Lampen wurden um $5\frac{1}{2}$ Uhr angezündet, um $11\frac{1}{2}$ Uhr ausgelöscht.)

Zeit der Beob-achtung. Uhr.	Lichtstärke der verschiedenen Lampen, die Uhrlampe No. I. durchaus = 100 gesetzt.												
	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.
6	7.05	12.2	23.0	32.4	61.3	74.2	56.0	23.5	44.4	76.1	74.8	91.6	92.0
7	8.80	14.4	24.7	43.7	51.2	62.5	57.3	23.9	37.2	81.7	82.5	77.0	95.3
8	9.00	15.7	22.4	36.3	36.7	53.9	51.0	23.0	33.7	66.1	51.7	64.7	86.0
9	7.85	15.2	19.3	37.0	14.8	34.3	41.5	22.5	29.0	57.9	27.7	61.8	84.1
10	7.64	16.5	21.8	37.7	9.8	21.0	35.7	19.1	27.5	42.1	14.6	48.6	67.9
11	7.22	13.7	13.1	33.6	5.1	15.3	33.9	14.1	24.5	35.3	10.5	46.3	62.7
Oelver-brauch. Loth.	$3\frac{1}{8}$	$3\frac{5}{8}$	$5\frac{1}{4}$	$8\frac{1}{4}$	$9\frac{3}{4}$	12	10	$6\frac{1}{4}$	8	$13\frac{1}{8}$	$11\frac{1}{4}$	$13\frac{3}{16}$	$16\frac{1}{4}$

Die Uhrlampe hatte $15\frac{3}{4}$ Loth Oel verbrannt.

Wenn hiernach der Werth der Lampen geschätzt werden soll, so kann man von verschiedenen Voraussetzungen ausgehen, und man wird folglich auf verschiedene Weise von den vorstehenden Zahlen Gebrauch machen. Handelte es sich darum, die Lampen in der Wirkung mit einander zu vergleichen, welche unter den *günstigsten* Umständen möglicher Weise von ihnen erhalten werden kann; so würde man nothwendig aus den drei Resultaten, welche die Abtheilungen A, B, C der Tabelle IV. in der dritten Spalte darbieten, das grösste auswählen und als das richtigste ansehen müssen. Insofern man aber zum Zwecke hat, den verhältnissmässigen Werth der Lampen für die Anwendung auszumitteln (wobei nicht immer gerade auf die *höchste* Wirkung zu rechnen ist), dürfte es am zweckmässigsten sein, aus den drei Resultaten das Mittel zu ziehen. Diess ist denn auch in der unten folgenden Tabelle V. geschehen, jedoch mit der kleinen Abweichung, dass die vier in Tabelle IV. mit * bezeichneten Resultate ausser Acht gelassen sind, weil diese, durch ihre sehr grosse Abweichung von den anderen dazu gehörigen anzuzeigen scheinen, dass auf sie irgend ein nicht beobachteter nachtheiliger Umstand bei den Versuchen eingewirkt habe.

Da es wünschenswerth schien, die Oelbeleuchtung durch die verschiedenen geprüften Lampen auch mit der Talg- und Wachsbeleuchtung zu vergleichen, so wurden in dieser Beziehung folgende Versuche angestellt:

a) *Wachslichte*, 6 Stück auf das Pfund.

Ein solches Licht, ungeputzt, zeigte bei zwei zu verschiedenen Zeiten angestellten Versuchen eine Lichtstärke = 14.5 und 14.7, also im Durchschnitte 14.6, die Lichtstärke der Uhrlampe als 100 gesetzt. Das Wachslicht brannte in 8 Stunden 30 Minuten völlig auf, verzehrte also in 6 Stunden $3\frac{3}{4}$ Loth.

b) *Talglichte*, 6 Stück auf das Pfund.

Ein solches Licht zeigte, frisch geputzt, bei zwei Versuchen 12.4 und 14.1, im Mittel also 13.2 Lichtstärke; längere Zeit ungeputzt (mit zolllanger Schnuppe) nur 5.5. Es wurde, so oft als nöthig, geputzt, in 7 Stunden 40 Minuten aufgezehrt, verbrannte demnach in 6 Stunden $4\frac{1}{8}$ Loth Talg.

Die Uhrlampe hat in 14 Stunden $37\frac{3}{8}$ Loth Oel verbraucht, oder im Durchschnitte auf 6 Stunden 16 Loth. Danach beträgt

Tabelle III.

(Die Lampen wurden um $5\frac{1}{4}$ Uhr angezündet, um $7\frac{1}{4}$ Uhr ausgelöscht.)

Zeit der Beobachtung. Uhr.	Lichtstärke der verschiedenen Lampen, die Uhrlampe No. I. durchaus = 100 gesetzt.												
	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.
$5\frac{3}{4}$	—	19.7	28.3	49.7	60.7	51.6	39.5	22.3	51.8	101.5	73.9	92.4	100.0
$6\frac{3}{4}$	—	18.8	26.9	46.4	61.2	59.4	46.2	24.8	50.2	93.1	62.4	89.9	105.4
Oelverbrauch. Loth.	—	$1\frac{15}{32}$	$1\frac{7}{8}$	$3\frac{1}{8}$	$4\frac{3}{8}$	$4\frac{11}{16}$	$2\frac{7}{8}$	$2\frac{1}{32}$	$3\frac{13}{32}$	$5\frac{1}{2}$	$4\frac{3}{8}$	$4\frac{9}{16}$	$5\frac{1}{4}$

Die Uhrlampe hatte $5\frac{1}{2}$ Loth Oel verbrannt.

Es ergiebt sich sonach aus den Versuchen:

1) Dass alle Lampen, obwohl in der ersten Zeit des Brennens bei vielen eine geringe *Zunahme* der Lichtstärke bemerkt wird, bei längerem Brennen eine Abnahme des Lichtes zeigen; dass diese jedoch am kleinsten und unter günstigen Umständen sehr gering ist bei der Lampe mit Regulator (XIII) und bei der hydrostatischen Lampe (XIV).

2) Dass die Menge des entwickelten Lichtes bei den verschiedenen Lampen in sehr ungleichem Verhältnisse zu der Menge des verzehrten Oeles steht.

Um diesen letzten Punct auf das Klarste herauszustellen, soll in Folgendem eine hierauf berechnete Uebersicht aus den Versuchen abgeleitet werden. Dazu ist vorerst nöthig, für die Lichtstärke einer jeden Lampe einen Ausdruck zu finden, welcher angiebt, wie stark das Licht gewesen sein würde, wenn die im Laufe von 6 Stunden entwickelte Lichtmenge gleichmässig auf die ganze Zeit vertheilt gewesen wäre. Diese *mittlere Lichtstärke* wird gefunden, wenn man die Resultate der sechs Beobachtungen summirt und von der Summe den sechsten Theil nimmt. Wird die mittlere Lichtstärke (welche zugleich, da sie bei allen Lampen auf eine gleich lange Zeit bezogen ist, das Verhältniss der *Lichtmenge* ausdrückt) durch das Gewicht des verbrauchten Oeles dividirt, so findet man die verhältnissmässige Lichtmenge, welche aus gleichen Mengen (1 Loth) Oel entwickelt worden ist; d. h. die *Leuchtkraft* der Lampen. Es ergeben sich auf diese Weise folgende Zahlen:



Tabelle IV.

Lampe. No.	A. Aus Tabelle I.			B. Aus Tabelle II.			C. Aus Tabelle III.		
	Mittlere Lichtstärke.	Leuchtkraft, oder verhältnissmässige Lichtmenge aus 1 Loth Oel.	Leuchtkraft, jene der Uhrlampe = 100 gesetzt.	Mittlere Lichtstärke.	Leuchtkraft, oder verhältnissmässige Lichtmenge aus 1 Loth Oel.	Leuchtkraft, jene der Uhrlampe = 100 gesetzt.	Mittlere Lichtstärke.	Leuchtkraft, oder verhältnissmässige Lichtmenge aus 1 Loth Oel.	Leuchtkraft, jene der Uhrlampe = 100 gesetzt.
I.	100.00	6.349	100.0	100.00	6.201	100.0	100.0	18.18	100.0
II.	7.93	2.537	39.9	5.38	2.099	33.8	—	—	—
III.	14.61	4.030	63.4	15.64	4.170	67.2	19.3	13.14	72.3
IV.	20.71	3.945	62.1	17.95	4.045	65.2	27.6	14.72	81.0
V.	36.78	4.458	70.2	28.48	3.505	*56.5	48.0	15.36	84.5
VI.	29.81	3.057	*48.1	68.65	4.818	77.7	60.9	13.92	76.5
VII.	43.53	3.627	57.1	46.43	4.475	72.1	55.5	11.84	65.1
VIII.	45.90	4.590	72.3	59.10	5.403	87.1	42.8	14.89	81.9
IX.	21.01	3.362	52.9	22.07	4.013	64.7	23.5	11.57	63.6
X.	32.71	4.089	64.4	45.95	5.070	81.7	51.0	14.97	82.3
XI.	59.87	4.561	71.8	45.21	4.255	68.6	97.3	17.69	97.3
XII.	43.63	3.878	61.1	39.95	4.261	68.7	68.1	15.56	85.6
XIII.	65.00	4.929	*77.6	99.91	6.831	110.1	91.1	19.96	109.8
XIV.	81.33	5.005	*78.8	103.55	7.235	116.6	102.7	19.56	107.6

Wenn hiernach der Werth der Lampen geschätzt werden soll, so kann man von verschiedenen Voraussetzungen ausgehen, und man wird folglich auf verschiedene Weise von den vorstehenden Zahlen Gebrauch machen. Handelte es sich darum, die Lampen in der Wirkung mit einander zu vergleichen, welche unter den *günstigsten* Umständen möglicher Weise von ihnen erhalten werden kann; so würde man nothwendig aus den drei Resultaten, welche die Abtheilungen A, B, C der Tabelle IV. in der dritten Spalte darbieten, das grösste auswählen und als das richtigste ansehen müssen. Insofern man aber zum Zwecke hat, den verhältnissmässigen Werth der Lampen für die Anwendung auszumitteln (wobei nicht immer gerade auf die *höchste* Wirkung zu rechnen ist), dürfte es am zweckmässigsten sein, aus den drei Resultaten das Mittel zu ziehen. Diess ist denn auch in der unten folgenden Tabelle V. geschehen, jedoch mit der kleinen Abweichung, dass die vier in Tabelle IV. mit * bezeichneten Resultate ausser Acht gelassen sind, weil diese, durch ihre sehr grosse Abweichung von den anderen dazu gehörigen anzuzeigen scheinen, dass auf sie irgend ein nicht beobachteter nachtheiliger Umstand bei den Versuchen eingewirkt habe.

Da es wünschenswerth schien, die Oelbeleuchtung durch die verschiedenen geprüften Lampen auch mit der Talg- und Wachsbeleuchtung zu vergleichen, so wurden in dieser Beziehung folgende Versuche angestellt:

a) *Wachslichte*, 6 Stück auf das Pfund.

Ein solches Licht, ungeputzt, zeigte bei zwei zu verschiedenen Zeiten angestellten Versuchen eine Lichtstärke = 14.5 und 14.7, also im Durchschnitte 14.6, die Lichtstärke der Uhrlampe als 100 gesetzt. Das Wachslicht brannte in 8 Stunden 30 Minuten völlig auf, verzehrte also in 6 Stunden $3\frac{3}{4}$ Loth.

b) *Talglichte*, 6 Stück auf das Pfund.

Ein solches Licht zeigte, frisch geputzt, bei zwei Versuchen 12.4 und 14.1, im Mittel also 13.2 Lichtstärke; längere Zeit ungeputzt (mit zolllanger Schnuppe) nur 5.5. Es wurde, so oft als nöthig, geputzt, in 7 Stunden 40 Minuten aufgezehrt, verbrannte demnach in 6 Stunden $4\frac{1}{8}$ Loth Talg.

Die Uhrlampe hat in 14 Stunden $37\frac{3}{8}$ Loth Oel verbraucht, oder im Durchschnitte auf 6 Stunden 16 Loth. Danach beträgt

bei ihr für diese Zeit die verhältnissmässige Lichtmenge aus 1 Loth Oel: $\frac{100}{16} = 6.25$. Für das Wachslicht findet man nach Obigem: $\frac{14.6}{3^3/_4} = 3.89$, und für das (geputzte) Talglicht: $\frac{13.2}{4^1/_8}$ $= 3.20$. Setzt man die Leuchtkraft der Uhrlampe (wie in Tabelle IV.) $= 100$, so ist die des Wachslichtes $= 62.2$. und jene des Talglichtes $= 51.2$.

Die Lichtstärke der Uhrlampe war fast gleich der von 7 Wachslichten oder 8 Talglichten.

Um die Kosten des Lichtes der verschiedenen Lampen so wie jene des Wachses und Talges gegen einander zu halten, wurden die gegenwärtigen hiesigen Preise zu Grunde gelegt, wonach

1 Pfund gereinigtes Rüböl	2 Ggr.	10 Pf.
1 Pfund Wachslichte	16 „	— „
1 Pfund Talglichte	4 „	— „

kostet.

Nach diesen Vorausschickungen wird der Inhalt der Tabelle V. durch sich selbst verständlich sein.

Tabelle V.

Vergleichung der verschiedenen Beleuchtungsarten in ökonomischer Beziehung.

Art der Beleuchtung.	Mittlere Lichtstärke.	Brennstoff-Verbrauch in 6 Stunden. Loth *).	Kosten des Lichtes in 6 Stunden. Pfennige Cour.	Leuchtkraft, od. Verhältniss der Lichtmenge aus gleichem Gewichte. Brennstoff.	Verhältniss der Kosten f. gleich starke Beleuchtung. Pfennige Cour.
Lampe No. I.	100.0	16	17	100.0	17
„ „ II.	6.6	$2\frac{7}{8}$	3	36.8	46.2
„ „ III.	16.5	$3\frac{7}{8}$	4.1	67.6	25.1
„ „ IV.	22.1	5	5.3	69.4	24.5
„ „ V.	42.4	$8\frac{1}{2}$	9	77.1	22
„ „ VI.	64.8	14	14.9	77.1	22
„ „ VII.	48.5	$11\frac{5}{8}$	12.3	64.7	26.3
„ „ VIII.	49.2	$10\frac{1}{4}$	10.9	80.4	21.1
„ „ IX.	22.2	$5\frac{7}{8}$	6.2	60.4	28.1
„ „ X.	49.9	$8\frac{3}{4}$	9.3	76.1	22.3
„ „ XI.	67.4	$12\frac{1}{2}$	13.3	79.2	21.5
„ „ XII.	50.5	$10\frac{3}{4}$	11.4	71.8	23.6
„ „ XIII.	95.5	$14\frac{3}{8}$	15.3	109.9	15.5
„ „ XIV	103.1	$14\frac{5}{8}$	15.5	112.1	15.1
Wachslichte, 6 auf 1 Pfund	14.6	$3\frac{3}{4}$	22.5	62.2	154.3
Talglichte, 6 auf 1 Pfund	13.2	$4\frac{1}{8}$	6.2	51.2	46.9

*) Nach Achtel-Lothen abgerundet.

Man erkennt hieraus, welchen grossen Vorzug die Uhrlampe (I), die hydrostatische Lampe (XIV) und die Lampe mit Regulator (XIII) vor allen anderen Lampen hinsichtlich der vortheilhaften Benutzung des Oeles haben. Ihnen zunächst stehen die übrigen Lampen mit hohlen und mit halbrunden Dochten, besonders No. VIII und XI. Die Lampen mit flachen Dochten (III, IV, IX) bewirken die Verbrennung des Oeles auf weniger nutzbringende Weise; und die einfache Lampe mit rundem Dochte (II) ist etwa dem Talglichte an Kostbarkeit gleichzusetzen. Wachsbeleuchtung kommt auf mehr als das Dreifache des Talglichtes zu stehen und ist überhaupt die theuerste Beleuchtung unter allen in der Tabelle vorkommenden.

Die Beleuchtung mit Lampen (jene mit rundem Dochte, wie No. II, abgerechnet) ist bedeutend wohlfeiler als das Talglicht. Allein es darf allerdings nicht übersehen werden, dass die besten Lampen theils (wie die Uhrlampe I, und die Lampe mit Regulator, XIII) verhältnissmässig theuer in der Anschaffung sind, theils (die hydrostatische Lampe, XIV) das Hin- und Hertragen nicht erleiden, weil die dabei eintretende Bewegung des Oels im Innern dessen gleichmässiges Aufsteigen in den Brenner zerstört. Ferner ist zu bemerken, dass es in vielen Fällen nicht allein auf *verhältnissmässige* Wohlfeilheit des Lichtes, sondern wesentlich auch auf *absolute* Wohlfeilheit ankommt; d. h. dass der Gebrauch Lampen fordert, welche *wenig Oel* verzehren, wogegen man auch auf sehr grosse Lichtentwickelung gerne Verzicht leistet. Für solche Fälle empfehlen sich besonders die Lampen mit plattem Dochte, wie No. III und IV, welche stärker leuchten als ein einzelnes Talglicht, und doch in gleicher Zeit weniger kosten, wie die zweite und vierte Spalte der Tab. V ausweisen.

Noch verdient ein Umstand Aufmerksamkeit, welcher von der *mittleren Lichtstärke* ganz unabhängig ist, nämlich die *Gleichförmigkeit des Lichtes*. Je schneller und bedeutender die Lichtstärke abnimmt, desto früher ist ein Nachstellen oder gar das Abputzen des Dochtes nöthig, weil — so lange kein Oelmangel entsteht — es hauptsächlich die Verkohlung des Dochtes ist, welche eine Verminderung des Lichtes bewirkt. In dieser Beziehung geben Tab. I und II an, dass, innerhalb der ersten fünf Stunden betrachtet, die Lichtabnahme

durchschnittlich am kleinsten war bei der Lampe mit Regulator (XIII) und der hydrostatischen Lampe (XIV). Von den Uhrlampen kennt man sie schon aus Peclet's Erfahrungen als sehr gering. Diese drei Arten sind also auch in der gegenwärtigen Hinsicht am vorzüglichsten. Dagegen machte sich die Liverpool-Lampe (XII) als diejenige bemerklich, welche am schnellsten und am stärksten eine Verringerung des Lichtes erfuhr. Da wir indessen Gelegenheit gehabt haben, Lampen dieser Art anzutreffen, welche einen so auffallenden Fehler nicht besassen; so darf angenommen werden: entweder, dass bei dem von uns versuchten Exemplare irgend ein Mangel der Construction (vielleicht eine unrichtige Stellung des über der Flamme angebrachten Metallscheibchens) vorhanden gewesen, oder der Docht zu hoch aus dem Brenner herausgestellt worden sei, wodurch eine zu frühe Verkohlung desselben eintreten konnte.

Wir gedenken zuletzt noch einiger Versuche, die von uns mit Lüdersdorff'schen *Dampflampen* (sogenannten Spiritus-Gaslampen) angestellt worden sind. In diesen Lampen wird eine Mischung von 4 Maass 93procentigem Spiritus und 1 Maass Terpentinöl in Dampfgestalt verbrannt. Die Flamme, welche sie geben, ist sehr hell, allein der Brennstoff ist theuer und verzehrt sich schnell, so dass die Kosten dieser schönen Beleuchtung über Verhältniss hoch sind, in Vergleich mit Oelbeleuchtung. Die versuchten Lampen waren folgende:

A) Dampflampe mit Flasche und Ventil, als Wandlampe eingerichtet, 12 Brennöffnungen von 1 Millimeter (½ Linie) Weite auf einem Kreise von 27 Mm. (13⅓ Linien) Durchmesser enthaltend.

B) Dampflampe auf einem Säulenfusse, mit 12 Löchern von 1 Mm. auf einem Kreise von 30 Mm. (14. 8 Linien) Durchmesser.

C) Dampflampe, der vorigen gleich, aber nur mit 8 Brennlöchern von der genannten Grösse, auf einem Kreise von 24 Mm. (11. 8 Linien) Durchmesser.

Jede dieser drei Lampen wurde 4 Stunden lang gebrannt, die Resultate waren wie folgt:

Lampe.	Lichtstärke, die der Uhrlampe = 100.		Verbrannter Leuchtspiritus.
	Zu Anfang	Nach 2 Stunden	Loth.
A	174 . 0	130 . 7	38⅜
B	112 . 6	69 . 6	21⅝
C	98 . 5	52 . 8	20¼.

Die *anfängliche* Lichtstärke ist also bei A 13 Mal, bei B 8½ Mal, bei C 7½ Mal so gross als die eines Talglichtes.

XXII.

Ueber einige Ammoniakverbindungen und die Rolle, welche das Ammoniak bei den chemischen Reactionen spielt.

Von
A. BINEAU.

(*Annales de Chimie et de Physique. Mars 1838. p. 225.*)

Das Ammoniak hält gewissermaassen die Mitte zwischen den andern Mineralbasen und den organischen Basen. Die beiden Theile, in welche man die Chemie gewöhnlich eintheilt, müssen gleichzeitig durch eine gründliche Untersuchung der Thatsachen aufgeklärt werden, die sich an diese merkwürdige Verbindung knüpfen. Seine Reactionen auf die unorganischen Körper gehören oft zu den merkwürdigsten, welche die unorganische Chemie darbietet. Die Umstände, unter denen es sich erzeugt, die, unter denen es sich zersetzt, nehmen die wichtigste Stelle in der ganzen Geschichte der stickstoffhaltigen organischen Substanzen ein. Endlich sehen wir das Ammoniak in seinen Verbindungen gleichsam ganz bestimmte Rollen spielen, je nachdem es mit Säuren oder Salzen in Verhältniss steht, je nachdem es mit Wasser verbunden ist oder nicht. Das Ammoniak hat also aus einer Menge von Gründen Anspruch auf genaues Studium der Chemiker. Diess bestimmte mich, einige seiner Verbindungen zu untersuchen, um die Mittel aufzufinden, die von seiner Zersetzung oder seiner Erzeugung herrührenden Erscheinungen mit einander in Verbindung zu bringen. Diese Abhandlung liefert die Resultate meiner ersten Versuche in dieser Hinsicht.

Jodammoniak.

Die Zusammensetzung, welche das Jod durch Absorption des Ammoniaks bildet, wurde von Colin entdeckt und beschrieben (*Annales de Chimie, Tome XCI. p. 262*). Seit dieser Zeit hörte sie auf, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zu ziehen. Indessen beschäftigten die Substanzen, welche aus der Vereinigung eines einfachen Körpers mit einer Base entstehen, dieselben im Allgemeinen sehr. Wirklich scheinen diese Arten von Zusammensetzungen der allgemeinen Regel nicht gemäss zu sein. Uebrigens bemühte man sich, sie unter die Classe der Salzverbindungen und unter die der Verbindungen

zwischen einfachen Körpern zu bringen. Das Chlorhydrat und das Bromhydrat sind fast die einzigen unter allen in Rede stehenden Zusammensetzungen, die nicht Gegenstand von mehr oder weniger schwer zu entscheidenden Streitfragen gewesen sind. So wurden die Substanzen, welche ursprünglich für Sulfüre oder Phosphüre von Oxyden gehalten wurden, später einmüthig als Gemenge von schwefelsauren Salzen und Schwefelmetallen oder phosphorsauren Salzen und Phosphormetallen betrachtet. Berzelius gab eine ähnliche Erklärung von den Körpern, die für Chlorüre von Oxyden gehalten wurden, und das Nichtvorhandensein dieser Chlorüre scheint deutlich aus Balard's Untersuchungen über die chlorige Säure hervorzugehen, obgleich jetzt die neuen Beobachtungen von Martens mit dieser Ansicht im Widerspruch stehen. Was die von den Kohlenwasserstoffen und dem Chlor oder den ihm ähnlichen Körpern gebildeten Producte betrifft, so zielen Laurent's und Regnault's Resultate darauf ab, sie als Zusammensetzungen einer Wasserstoffsäure und einer Base darzustellen. Die Jodüre der Pflanzenalkalien werden vielleicht bald unter eine ähnliche Kategorie gebracht. Wenigstens giebt die Unmöglichkeit, die Alkaloïde aus ihren Verbindungen mit dem Jod unzersetzt darzustellen, dieser Meinung einige Wahrscheinlichkeit. Indem endlich Berzelius die Vorstellung von einer einfachen Verbindung zwischen Jod und Ammoniak in der aus ihrer gegenseitigen Wirkung entspringenden Substanz zurückwies, ist er geneigt, sie als eine Verbindung von jodwasserstoffsaurem Ammoniak mit Jodstickstoff zu betrachten.

Die erste Bedingung für die Aufstellung genauer Theorien über die Natur dieses Productes ist die Kenntniss seiner Elementarzusammensetzung. Ich habe dieselbe durch die Synthese zu ermitteln gesucht.

Zu diesem Zwecke habe ich mich einer gebogenen, am offenen Ende ausgezogenen Röhre bedient. In ihren oberen Theil brachte ich ein bestimmtes Gewicht Jod, tauchte die gebogene Röhre bis zum Anfange der Krümmung in die Quecksilberwanne und verschloss das ausgezogene Ende vor dem Löthrohre. Auf diese Weise kam das Jod mit dem Quecksilber nicht in Berührung, und die Luft erfüllte nur einen sehr kleinen Theil von dem Raume der Röhre. Nachdem ich mir das Volumen

dieser Luft angemerkt hatte, um sie am Ende des Versuches zu messen, setzte ich nach und nach zuvor gemessenes Ammoniak zu, so lange dieses Gas absorbirt wurde. Endlich zeichnete ich mir gleichfalls das Volumen des zurückbleibenden Gases auf, um es messen zu können.

I. 1,59 Gr. Jod absorbirten 423 Cubikcentimeter Ammoniakgas, auf 0° und 0,76 Meter reducirt.

II. 0,51 Gr. Jod absorbirten 135 Cubikcentimeter von demselben Gase.

Diess giebt an Gewicht:

	I.		II.	
Jod . .	1,59	oder 100,0	0,	oder 100,0
Ammoniak	0,329	20,7 *)	0,104	20,4.

Die Zusammensetzung müsste 20,5 Ammoniak auf 100 Jod enthalten, wenn man für dieselbe die Formel $J_2\ N_3\ H_9$ annimmt.

Wenn man mit H. Rose annimmt, dass das Ammoniak fähig ist, in den Verbindungen Functionen nach Art des Wassers zu verrichten, und man daran denkt, mit welcher Leichtigkeit diese Flüssigkeit sich mit dem Chlor und Brom verbindet, wenn die Temperatur niedrig genug ist, so kann man es nicht unwahrscheinlich finden, dass das Ammoniak sich ebenfalls mit dem Jod verbinde. Bei dieser Annahme entsteht die in Rede stehende Zusammensetzung aus der reinen und einfachen Verbindung von 2 Aequivalenten Jod und 3 Aequivalenten Ammoniak, oder mit andern Worten, aus 1 Volumen Joddampf und 3 Volumen Ammoniak.

Nimmt man im Gegentheil in diesem Producte das gleichzeitige Dasein von Jodstickstoff und jodwasserstoffsaurem Ammo-

*) Dieses Resultat weicht etwas von dem folgenden ab. Indessen muss ich sagen, dass ich geneigt gewesen sein würde, ihm weniger Vertrauen zu schenken. Während des ersten Versuches bediente ich mich wegen Mangels an einem Barometer der Angaben des *Courrier de Lyon*, welcher für jeden Tag den Druck der Atmosphäre angiebt, wie derselbe Morgens sieben Uhr ist, und ich war genöthigt anzunehmen, dass er während des ganzen Tages unveränderlich war. Nun können aber daraus merkliche Irrthümer entstehen, obgleich sie immer nur sehr gering sind. Bei allen andern Versuchen habe ich mich des Barometers von dem physikalischen Apparate des Lyoner *Collége royal* bedient.

niak an, so muss man die empirische Formel $J_6\ N_9\ H_{27}$ in folgende: $J_3\ H_3,\ N_3\ H_9 + J_3\ N + N_5\ H_{15}$ umwandeln, oder, wenn man will, in folgende: $J_3\ H_3,\ N_6\ H_{18} + J_3\ N,\ N_2\ H_6$, welche ein doppeltbasisches Salz mit doppelter Säure darstellen würde, indem der Jodstickstoff als Säure betrachtet wird.

Wirkung des Phosphors auf das Ammoniak.

Es ist mir nicht gelungen, die Verbindung des Phosphors mit Ammoniak darzustellen, deren Berzelius in seinem Werke erwähnt. Sie bildete sich weder im zerstreuten noch im directen Sonnenlichte. In Ammoniakgas der Sonne ausgesetzt, sublimirte sich der Phosphor zum Theil in Gestalt kleiner, zu Blättern mit rechtwinkligen Rippen vereinigter Krystalle, und zu gleicher Zeit nahm er hier und da eine dunkle Farbe an, als finge er sich in die Varietät des schwarzen Phosphors umzuwandeln an. Das Volumen des Ammoniaks hatte sich nicht verändert.

Selenwasserstoffsaures und tellurwasserstoffsaures Ammoniak.

Die Selenwasserstoffsäure und die Tellurwasserstoffsäure, deren ich bedurfte, bereitete ich dadurch, dass ich einige Stückchen Selen oder Tellur mit einem zuvor amalgamirten Kügelchen von Kalium erhitzte, damit die Wirkung nicht so lebhaft und die Röhre nicht zerschmettert würde. Auf den Rückstand goss ich ein wenig Wasser, brachte das Ganze in eine kleine mit Quecksilber angefüllte Eprouvette und setzte nachher Weinsteinsäure oder Oxalsäure zu. Nachdem sich das entwickelte Gas so gut als möglich von der flüssigen Schicht abgeschieden hatte, wurde es durch Zusammenbringen mit Chlorcalcium getrocknet. Das erhaltene Gas muss man so bald als möglich gebrauchen; denn das Quecksilber, wenigstens das nicht reine, zersetzt es allmählig. Selenwasserstoffgas, zehn Tage stehen gelassen, wird ganz in Wasserstoffgas verwandelt, während das darunter gebrachte Quecksilber eine Kupferfarbe annimmt.

Das Selenwasserstoffgas verhält sich gegen Ammoniak nicht ganz so wie Schwefelwasserstoffgas; während letzteres immer nur ein Doppelsalz bilden kann, verbindet sich ersteres mit dem Ammoniak in zwei verschiedenen Verhältnissen.

Wenn die Selenwasserstoffsäure im Ueberschusse ist, so verdichtet das Ammoniak ein dem seinigen gleiches Volumen

von. Es bildet sich folglich ein doppeltselenwasserstoffsaures
lz. Dieses Salz, welches dem einzigen entspricht, das aus
r ohne Vermittlung des Wassers erfolgten Vereinigung des
mmoniaks und der Schwefelwasserstoffsäure entstehen kann,
weiss und wie das schwefelwasserstoffsaure Ammoniak krys-
llinisch. Die Spannung seines Dampfes ist weit geringer
s die des letztern; denn es vermehrt kaum das Volumen der
ase, die man mit ihm zusammenbringt. Sein Geruch ist der
s Ammoniaks und der Selenwasserstoffsäure zugleich.

Setzt man zum Selenwasserstoffgas einen Ueberschuss von
mmoniak hinzu, so absorbirt es so ziemlich sein doppeltes Vo-
men davon, um ein weisses, dem vorigen ähnliches Salz zu
den, welches aber neutrales selenwasserstoffsaures Ammoniak
in muss.

Vermischt man gleiche Volumina beider Gase, so bleibt ein
eil Selenwasserstoffsäure zurück, welcher sich nicht verdich-
. Alsdann muss das Aufsteigen des Quecksilbers einen Theil
s im ersten Augenblicke gebildeten neutralen selenwasserstoff-
uren Ammoniaks hindern, sich in ein Doppelsalz umzuwandeln.

Die Luft zersetzt das selenwasserstoffsaure Ammoniak schnell,
dem sie das Selen in Freiheit setzt. In den ersten Augen-
icken erscheint dieses Selen mit einer rothen Farbe, bald nach-
r aber, wenn es eine dickere Schicht bildet, macht es die
ände der Röhre, woran das Salz sich angelegt hatte, schwarz-
aun.

Das tellurwasserstoffsaure Ammoniak, in Gegenwart eines
eberschusses von Säure erhalten, ist ein saures Salz. Es setzt
ch in weissen krystallinischen Blättern ab.

Cyanwasserstoffsaures Ammoniak.

Das cyanwasserstoffsaure Ammoniak wird sehr leicht durch
ppelte Zersetzung bereitet. Ein Gemenge von 1 Aequivalent
lmiak und 1 Aequivalent getrocknetem Cyanquecksilber kom-
en an der Flamme der Spirituslampe leicht in Fluss und ent-
ickeln cyanwasserstoffsaures Ammoniak, während in der Re-
rte Quecksilberchlorid zurückbleibt. Man erhält es gleichfalls,
ıd auf eine noch wohlfeilere Weise, wenn man statt des Cy-
ıquecksilbers gelbes verwittertes Kaliumeisencyanür nimmt.

Aus den Versuchen Gay-Lussac's ist es bekannt, mit

welcher Geschwindigkeit sich das cyanwasserstoffsaure Ammoniak freiwillig zersetzt. Die Berührung mit Luft beschleunigt seine Zerstörung noch mehr. Bringt man eine gewisse Menge von diesem Salze in eine Eprouvette, welche Luft enthält, so verdunstet es sogleich darin und vermehrt in den ersten Augenblicken das Gasvolumen. Bald tritt aber zwischen dem Sauerstoffe und dem Dampfe eine Reaction ein, das Gasvolumen nimmt schnell ab und es setzen sich eine Menge kleiner Tropfen ab. Es entzündet sich, wie man erwarten kann, der Dampf des cyanwasserstoffsauren Ammoniaks sehr leicht beim Zutritt der Luft und brennt mit einer gelblichen Flamme.

Im Wasserstoffgas zersetzt sich der Dampf des cyanwasserstoffsauren Ammoniaks nicht so schnell wie in der Luft. Jedoch bedeckt sich nach Verlauf einiger Stunden das das Gemenge enthaltende Gefäss hier und da mit kohligen Substanzen, was die Zersetzung des Salzes anzeigt.

Die Unbeständigkeit des cyanwasserstoffsauren Ammoniaks macht seine Analyse schwierig. Ich machte zahlreiche Versuche in der Absicht, seine Zusammensetzung und die Dichtigkeit seines Dampfes zugleich zu bestimmen. Die Resultate waren aber nicht sehr befriedigend. Ich glaube sie jedoch aufführen zu müssen. Die Verfahrungsart war sehr einfach. Auf ein zuvor gemessenes Volumen eines Gemenges von Wasserstoff und cyanwasserstoffsaurem Ammoniak in Dampfform liess ich abwechselnd Kali und Oxalsäure *) wirken, oder auch wohl Oxalsäure und Kali, wobei ich Sorge trug, nach jeder Behandlung von Neuem zu messen. Auf diese Weise gab der Unterschied zwischen der ersten und der letzten der drei abgemessenen Mengen das Volumen des Salzes in Dampfform, während der Unterschied zwischen den beiden letztern das Volumen des Ammoniakgases oder das des Cyanwasserstoffdampfes gab.

Die Gasvolumina wurden bei derselben Temperatur gemessen, und ich brachte sie durch Berechnung alle auf den Druck von 1 Meter.

*) Nachdem ich vergleichend getrocknete Oxalsäure, krystallisirte Weinsteinsäure und glasige Phosphorsäure versucht hatte, gab ich der erstern dieser Säuren den Vorzug. Sie absorbirt wirklich das Ammoniak schneller als die beiden andern. Die glasige Phosphorsäure wirkt dagegen am langsamsten.

	I.	II.	
Gemenge des Wasserstoffes und cyanwasserstoffsauren Ammoniaks	12,63	10,63	C. C.
Blos mit Oxalsäure behandeltes Gemenge	9,20	—	„
Blos mit Kali behandeltes Gemenge	—	8,26	„
Mit Oxalsäure und Kali behandeltes Gemenge	5,78	6,23	„

Daraus wird abgeleitet:

	I.	II.	
Volumen von dem Dampfe des Salzes	6,85	4,40	C. C.
Vol. von dem Dampfe der Cyanwasserstoffsäure	3,43	—	„
Volumen des Ammoniaks	—	2,03	„

Es beständen demnach 100 Volumina cyanwasserstoffsaures Ammoniak in Dampfform aus 49,9 Volumen Cyanwasserstoffdampf und aus 46,1 Volumen Ammoniakgas. Diese Resultate scheinen anzuzeigen, dass in dem cyanwasserstoffsauren Ammoniak die Säure und Basis in gleichen Volumen vereinigt sind, und ohne Verdichtung, so wie ohne Ausdehnung. Neue Versuche, in der Hoffnung angestellt, diesen Schluss als richtig zu erweisen, haben nicht den gehofften Erfolg gehabt. Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

In 100 Volumen Dampf des cyanwasserstoffsauren Ammoniaks sind enthalten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Cyanwasserstoffdampf	48,7	„	51,7	„	„
Ammoniakgas	„	32,5	„	35,6	43,5.

Die Zahlen für die Menge der Säure stimmen ziemlich gut mit einander und mit der Theorie überein. Es verhält sich aber nicht so mit den Versuchen, welche die Bestimmung der Menge der Basis zum Zwecke hatten. Ehe das Salz durch das Kali völlig zersetzt war, hatte es, wie es scheint, Zeit, sich beträchtlich zu verändern.

Jodcyansaures Ammoniak.

Die Uebereinstimmung in der Zusammensetzung des Jodcyans mit der der Cyansäure liess vermuthen, dass es sich gegen das Ammoniak als Säure verhalten werde. Diess hat sich wirklich bestätigt.

Ich brachte Jodcyan in den Apparat, worin ich die Zusammensetzung des Jodammoniaks vorgenommen hatte, und liess Ammoniak hineintreten. Dieses Gas wurde allmählig absorbirt. Das Jodcyan behielt mehrere Tage sein Aussehen, blos einige Krystalle hingen sich an das Glas über demselben an. Später

wurde es langsam flüssig und nahm zugleich eine gelbröthliche Farbe an. Da ein wenig Luft in dem Apparate zurückgeblieben war und die meisten Jodverbindungen sich beim Zutritte der Luft färben, so vermuthe ich, dass diese gelbliche Nuance nicht von dem jodcyansauren Ammoniak herrührte. Nach Verlauf von ungefähr acht Tagen wurde das Ammoniak nicht merklich mehr absorbirt. 0,65 Gr. Jodcyan hatten 270 Cubikcent. dieses Gases, auf 0° und 0,76 M. reducirt, aufgenommen. Hierdurch wird die Zusammensetzung des jodcyansauren Ammoniaks auf folgende Weise bestimmt:

Jodcyan	$J_2\ C_4\ N_2$	= 1909,5
Ammoniak	$3N_2\ H_6$	= 643,4.
		2552,9

Oder:

	Berechn.	Gef.
Jodcyan	74,79	75,8
Ammoniak	25,21	24,2
	100,00	100,0.

Der Versuch giebt eine etwas geringere Menge von Ammoniak als die Berechnung. Es würde also scheinen, dass dieses Gas, ungeachtet der langen Dauer seines Zusammenseins mit Jodcyan, nicht so vollständig absorbirt worden war, als es hätte sein sollen.

Das mit Ammoniak gesättigte Jodcyan giebt einen starken Ammoniakgeruch von sich. Wirklich lässt es in der Luft schnell einen Theil des absorbirten Ammoniaks fahren. Zugleich verliert es seine Flüssigkeit und verwandelt sich in krystallinische Blätter. Im Wasserbade erhitzt, geräth es ins Sieden, sobald das Bad ungefähr eine Temperatur von 50° hat, und nach der Entwicklung einer reichlichen Menge Ammoniak wird es fest. 0,60 Gr. flüssiges jodcyansaures Ammoniak, dieser Behandlung unterworfen, liessen 0,505 Rückstand. Die Zusammensetzung hatte also 16 Procent Ammoniak verloren, d. h. $\frac{2}{3}$ von dem darin enthaltenen. Der Rückstand wird also durch die Formel $J_2 . C_4\ N_2, N_2\ H_6$ dargestellt. Bei der Annahme, dass das Aequivalent des Jodcyans denen der Cyansäure und der Cyanwasserstoffsäure entspreche, ist dieser Rückstand neutrales jodcyansaures Ammoniak.

Erhitzt man diese letztere Zusammensetzung an der Spirituslampe, so schmilzt sie, kommt nachher ins Sieden, entwickelt Ammoniak, Wasser und freies Jod, weil die Luft Zutritt hat, giebt ein weisses Sublimat, welches die Charaktere des

jodwasserstoffsauren Ammoniaks hat, und lässt einen gelben Rückstand, den die Flammenhitze der gewöhnlichen kleinen Spirituslampe nicht verändert. Auf glühende Kohlen gebracht, verschwand dieser Rückstand und wandelte sich in Gas um, welches das Kali zum Theil absorbirt, wobei es sich braun färbt und die Eigenschaft erhält, durch allmähliges Zusetzen von schwefelsaurem Eisenoxyd und Chlorwasserstoffsäure grünlichblau zu werden. An diesen Zeichen erkennt man das Melon.

Chlorcyansaures Ammoniak.

Chlorcyangas und Ammoniakgas zusammengemischt, verbinden sich einige Augenblicke nach ihrem Zusammenbringen unter einer schwachen Wärmeentwickelung. Die Zusammensetzung bildet weisse krystallinische Körner. Die von mir angestellten Versuche beweisen, dass die Verbindung immer zwischen einem Volumen Chlorcyan und fast zwei Volumen Ammoniak erfolgt. Das Chlorcyan enthielt ein Zehntel Luft.

			In Verbindung getretene Gase.	
I.	Angewandtes Chlorür	20,5	Chlorür	20,5 — 3,5 = 17,0
	Ammoniak	36,0	Ammoniak	36,0
	Zurückgebliebenes Gas, das den Geruch des Chlorcyans hatte	3,5		
II.	Chlorür	24,0	Reines Chlorür	24 . 0,9 = 21,6
	Ammoniak	50,0	Ammoniak	50 — (8 — 24 . 0,1) = 44,4
	Zurückgebliebenes Gas, das den Geruch von Ammoniak hatte	8,0		
III.	Chlorür	34,0	Chlorür	34 – 16,5 = 17,5
	Ammoniak	36,0	Ammoniak	36,0
	Zurückgebliebenes Gas	16,5		
IV.	Zu den vorigen Producten wurden hinzugesetzt:			
	Neues Ammoniak	32,0	Chlorür	34 . 0,9 = 30,6
	Zurückgebliebenes Gas	7,0	Ammoniak	= 36 + 32 — (7 — 3,4) = 64,4.

Es betrug also das Volumen des Ammoniaks beständig etwas mehr als das Doppelte von dem Volumen des Chlorcyans. Ich weiss nicht, ob dieser Unterschied einer dem Chlorcyan bei-

gemischten fremdartigen Substanz zugeschrieben werden muss, die mehr Ammoniak absorbirt, oder ob das Chlorcyan, wie die schweflige Säure, bei nicht sehr hoher Temperatur dichter ist als die andern Gase.

Wie dem auch sei, so kann die Formel für das chlorcyansaure Ammoniak keine andere als folgende sein: $Cl_2 . C_4 N_2, 2N_2 H_6$. Diess giebt für die Zusammensetzung dem Gewichte nach:

Chlorcyan	772,6 oder	64,30
Ammoniak	428,9	35,70
	1201,5	100,00.

Das chlorcyansaure Ammoniak hat keinen Geruch. Es scheint sich an der Luft nicht zu verändern. Es giebt dem Wasser, worin es sich äuflöst, die Eigenschaft, das salpetersaure Silberoxyd zu fällen, und bildet vielleicht, vermittelst seiner Reaction auf diese Flüssigkeit, cyansaures und chlorwasserstoffsaures Ammoniak. Wirklich enthält es genau die zur Erzeugung dieser beiden Salze im neutralen Zustande erforderliche Menge von Ammoniak. Der Wirkung der Hitze unterworfen, schmilzt es, entwickelt unter einer Art von geringem Decrepitiren Ammoniak, giebt ein Sublimat von chlorwasserstoffsaurem Ammoniak und lässt einen blassgelben Rückstand, der in der Hitze dunkel zeisiggelb und beim Erkalten wieder heller wird. Ohne Zweifel hat dieser Rückstand wegen seines sehr vertheilten Zustandes eine weit weniger dunkle Farbe als der des cyanwasserstoffsauren. Er ertrug, wie der letztere, ohne zersetzt zu werden, eine vollkommene Rothglühhitze; ein etwas höherer Grad aber wandelte es in gasartige Producte um, die, da sie durch das erweichte Glas durchgedrungen waren, eine Purpurflamme erzeugten. Er musste also auch Melon sein. Uebrigens ist nichts einfacher als seine Bildung zu erklären. Folgende Formeln stellen die vorgehende Reaction dar:

$$Cl_6 . C_{12} N_6, N_{12} H_{36} = C_{12} N_6 . N_2 + Cl_6 H_6, N_6 H_{18} + N_4 H_{12}.$$

Es findet blos zwischen dem Chlor des Chlorcyans und dem Stickstoff der zwei Drittel Ammoniak ein Austausch statt, wodurch Chlorwasserstoffsäure und Cyanstickstoff oder Melon *)

*) $C_{12} N_6, N_2$ scheint mir die rationelle Formel des Melons zu sein. Die Reaction, durch die es entsteht, die Producte seiner Zersetzung durch die Hitze und seine Zusammensetzung führen darauf, das Melon als einen Cyanstickstoff zu betrachten, der dem Chlorcyan und Jodcyan entspricht, deren Formeln der seinigen isomorph sind.

entstehen. Die Erzeugung des Melons beim Glühen des jodcyansauren Ammoniaks lässt sich auf dieselbe Weise denken.

Wollte man darüber nach der Analogie urtheilen, so muss gemäss der Cyansäure und Cyanwasserstoffsäure $Cl_2 . C_4 N_2$ das Aequivalent des Chlorcyans darstellen. Indessen scheint es durch die Zusammensetzung des chlorcyansauren Ammoniaks so wie durch die Analyse des Chlorcyanäthers von Aimé auf die Hälfte dieser Zahlen festgesetzt zu werden.

Bromcyansaures Ammoniak.

Die Verbindung des Bromcyans mit Ammoniak geht besonders in den ersten Augenblicken sehr schnell vor sich. Nachdem ich einen Ueberschuss von Ammoniakgas zu dem Bromcyan hatte treten lassen, dessen Menge durch Messung des Volumens seines Dampfes bestimmt worden war, so wurde in einigen Stunden so viel absorbirt, dass die Verbindung ihrer Zusammensetzung nach dem gesättigten jodcyansauren Ammoniak entsprechen musste.

Wirkung der Wärme auf einige durch Sauerstoffsäuren gebildete Ammoniaksalze.

Colin machte in seiner Arbeit über das Jodammoniak die Bemerkung, dass das kohlensaure Ammoniak mit dem Jod dasselbe Product gebe wie freies Ammoniak. Als ich ein Gemenge von gewöhnlichem kohlensauren Ammoniak und Jod einer gelinden Wärme unterwarf, sah ich wirklich letzteres dieselben Veränderungen wie in einer Ammoniakatmosphäre erleiden, während sich Wassertröpfchen in den kältesten Theilen des Apparates verdichteten und sich ein grosse Menge Kohlensäure entwickelte. Das Jod scheint sich also als eine stärkere Säure zu zeigen als die Kohlensäure, denn es trennt dieselbe vom Ammoniak. Als ich aber kohlensaures Ammoniak allein in einem mit einer Gasröhre versehenen kleinen Kolben erhitzte, erhielt ich eine eben so reichliche Kohlensäureentwickelung als bei dem vorigen Versuche. Es war diess also nur eine Folge der von Pelouze beobachteten Thatsachen, die in dem fünften Bande von Dumas's Werke erwähnt sind. Die Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks findet weit unter 100° statt. Daher ist sie es ohne Zweifel, welche das lebhafte Aufbrausen bewirkt, das man bemerkt,

wenn man kohlensaures Ammoniak in siedendem Wasser aufzulösen versucht.

Das wasserfreie kohlensaure Ammoniak erleidet durch die Wärme eine ähnliche Zersetzung. Wenn man nach Verbindung trockner Kohlensäure mit ihrem doppelten Volumen Ammoniak in einer graduirten Röhre das gebildete Salz erhitzt, wie es geschieht, wenn die Dichtigkeit seines Dampfes vermittelst Gay-Lussac's Verfahren bestimmt wird, so bildet es weit unter 100° ein der Summe der angewandten Gase gleiches Gasvolumen, wenn alle Correctionen hinsichtlich der Veränderungen des Luftdruckes und der Temperatur vorgenommen worden sind. Lässt man alsdann die gasartigen Producte erkalten, so verdichten sie sich erst bei einer weit niedrigeren Temperatur als die, wobei sie sich gebildet hatten. Die Kohlensäure giebt also mit wasserfreiem Ammoniak keine constantere Zusammensetzung als mit Ammoniakhydrat, und die Zersetzung beider Salze durch Erhöhung der Temperatur lässt sich an demselben Zeichen erkennen.

Das wasserfreie, neutrale, schwefligsaure Ammoniak und das doppeltschwefligsaure, über Quecksilber bei 134° erhitzt, erzeugten kein gasartiges Product, sie veränderten sich aber und schwärzten das Quecksilber.

Das essigsaure Ammoniak wird wahrscheinlich durch die Wärme auf die nämliche Weise wie das kohlensaure Ammoniak zersetzt; denn, wenn man es durch doppelte Zersetzung zu erzeugen sucht, so wird eine ungeheure Menge Ammoniak gleich anfangs in Freiheit gesetzt, und am Ende der Operation geht fast ammoniakfreie Essigsäure über.

Die Destillation des benzoësauren und bernsteinsauren Ammoniaks zeigt analoge Erscheinungen und bewirkt in den ersten Augenblicken eine reichliche Ammoniakentwickelung unter Begleitung von Wasserdampf. Das benzoësaure Ammoniak giebt nachher ein Sublimat von Benzoësäure. Letztere verbindet sich stets mit einem Theile des in der Luft des Apparates verbreiteten Ammoniaks; sie braucht aber nur gewaschen zu werden, um das ganze Ammoniaksalz zum Verschwinden zu bringen. Das bernsteinsaure Ammoniak, mehrere Male erhitzt, lässt einen sehr sauren Rückstand, aus dem Kali nur vermittelst der Wärme Ammoniak entwickelt, und der ein Gemenge von Bernsteinsäure und von Succinamid zu sein scheint.

Verhalten des Ammoniaks bei seiner Zersetzung.

Dumas verglich zuerst die Wirkung des Ammoniaks auf die Sauerstoffverbindungen mit denen der Wasserstoffsäuren auf die Metalloxyde. Indem ich diese Vergleichung in Anwendung zu bringen und auszudehnen suchte, glaube ich eine dreifache verschiedene Art erkannt zu haben, auf die das Ammoniak eine desoxygenirende Rolle, ähnlich der der Wasserstoffsäuren, spielen kann. Uebrigens ist die aufzustellende Theorie gewissermaassen nur eine Zusammenstellung von Ansichten, von denen jede einzeln angenommen ist. Ich brauche also nur zu zeigen, wie sie mit einander in Verbindung stehen und wie sie sich an die Gesetze der Substitutionen nach Aequivalenten anschliessen.

Eine der grössten Schwierigkeiten, die sich zunächst zeigt, ist die Feststellung des Aequivalentes für den Stickstoff. Gewöhnlich nimmt man für denselben die Zahl 177,03 als Werth von N_2 an. Nun scheint mir aber die Zahl 177,03 nicht das wirkliche Aequivalent des Stickstoffes zu sein, wenn man unter diesem Worte die Menge Stickstoff versteht, welche wirklich dem Gewichte des als Einheit angenommenen Sauerstoffes entspricht, d. h. die Menge von Stickstoff, welche an die Stelle von 100 Theilen Sauerstoff gesetzt werden muss, um anstatt einer Sauerstoffverbindung eine entsprechende Stickstoffverbindung zu erhalten.

Die unorganische Chemie zeigt nur eine sehr beschränkte Anzahl von Stickstoffverbindungen, die sich wirklich mit den Sauerstoffverbindungen vergleichen lassen. Nur das Ammoniak und die Stickstoffmetalle können zu einer solchen Vergleichung gebraucht werden. Uebrigens erkennt man auch die Aequivalente des Chlors, des Schwefels und der ihnen ähnlichen Körper mit der grössten Leichtigkeit und Gewissheit in ihren Verbindungen mit dem Wasserstoff und den Metallen. Wir wollen daher die Stickstoffwasserstoffverbindungen des Wasserstoffes und der Metalle unter demselben Gesichtspuncte betrachten.

Genau genommen könnte man sagen, dass das Ammoniak in der Reihe der Wasserstoffoxyde keinen entsprechenden Körper habe. Es lässt sich jedoch die Frage aufwerfen, warum man es nicht mit dem Wasser vergleichen will, dessen Stelle es in den Verbindungen desselben mit den Salzen einzunehmen scheint (H. Rose), und ob man lieber mit dem Wasser einen der beiden Stickstoffwasserstoffe in Parallele stellen

will, von denen man vermuthet hat, dass sie in den Amiden vorhanden sind. Diese Zusammensetzungen, welche nur die Rolle einfacher Körper spielen, die isolirt nicht vorhanden sein können, weichen noch mehr von dem Wasser ab als das Ammoniak. Wenn nun das Ammoniak der Stickstoffwasserstoff ist, welcher dem Wasser entspricht, so sind 177,03 Stickstoff 300 Sauerstoff entsprechend, und der Stickstoff hat nur den dritten Theil dieser Zahl zum Aequivalent, d. h. 59,01.

Die Untersuchung der Stickstoffmetalle leitet noch weit deutlicher auf dieselbe Folgerung. Unter diesen Zusammensetzungen kennt man nur zwei, welche gehörig bestimmt sind. Das Stickstoffkalium und das Stickstoffnatrium. Diese beiden Metalle verbinden sich mit dem Stickstoffe nur in einem Verhältnisse. Man vergleiche nun die daraus entstehenden Zusammensetzungen mit dem Kali oder dem Natron, mit dem Chlorkalium oder Chlornatrium, mit ihren Fluor- und Schwefelverbindungen u. s. w. Statt des Aequivalentes Sauerstoff oder Chlor u. s. w. findet man 59,01 Stickstoff.

Wirklich erhält man, wenn man sich nach der gewöhnlichen Bestimmung richtet, nach welcher die erste Oxydationsstufe eines einfachen Körpers sein Aequivalent bestimmt, für das des Stickstoffes die Zahl 177,03. Diese Bestimmung aber, so bequem und nützlich sie auch sein kann, ist, man muss es gestehen, nicht auf die Natur der Dinge selbst gegründet, sie bietet nur ein künstliches Mittel dar, die Bestimmung der Aequivalente weniger willkührlich zu machen, sie ist selbst nicht allgemein, da man für gut befunden hat, sie bei einer gewissen Anzahl einfacher Körper zu modificiren, bei denen das Aequivalent aus der Sättigungscapacität ihrer Sauerstoffsäuren abgeleitet worden ist. Diese zweite Regel ist übrigens eben so wenig als die erste einwurfsfrei. Erstlich ist sie von allen den Schwierigkeiten umgeben, welche die Bestimmung der Sättigungscapacität der Säuren zuweilen darbietet; man weiss nicht, wie man sich ihrer bedienen soll, um das Aequivalent für das Silicium zu erhalten; man nimmt Anstand, nach ihr das des Bors zu bestimmen; man muss selbst in Verlegenheit kommen, will man das des Phosphors feststellen, denn man weiss nicht, von welcher der drei Arten von phosphorsauren Salzen man ausgehen soll. Wenn es endlich darauf ankommt, diese Regel auf die

estimmung des Aequivalentes für den Schwefel anzuwenden, führt sie auf eine ganz verschiedene Folgerung, je nachdem an von der Sättigungscapacität der schwefelsauren oder der nterschwefelsauren Salze ausgeht.

Man darf daher sich nicht wundern, dass zuweilen zwischen en verschiedenen Arten von Aequivalenten unterschieden weren muss, nämlich zwischen den Aequivalenten im gewöhnlichen inne und den wirklich gleichwerthigen Aequivalenten, die der s Einheit angenommenen Menge von Sauerstoff entsprechen. Für en Stickstoff ist das Aequivalent der ersteren Art 177,03, und das equivalent der zweiten Art die Zahl 59,01. Diese letztere Zahl uss, wenn der Stickstoff die Stelle eines andern Körpers veritt, das Aequivalent desselben vertreten. Ich werde sogleich erschiedene aus der organischen Chemie entlehnte Beispiele anihren, und ich kann selbst eine gewisse Anzahl anderer bei en Reactionen mineralischer Substanzen finden.

Wenn aber das Ammoniak vermöge seines Wasserstoffes als esoxydirendes Mittel wirkt, so ist es nicht immer der Stickstoff llein, welcher die Stelle des entzogenen Sauerstoffes vertritt und was ich hier vom Sauerstoff sage, das gilt auch vom hlor, Jod u. s. w.). Zuweilen bleibt der Stickstoffwasserstoff $_2$ H_2, welchen Dumas zuerst angegeben hat und der die Rolle nes einfachen Körpers spielt, mit dem Körper verbunden zuick, den der Wasserstoff ganz oder zum Theil desoxydirt hat. ndere Male ist es der Stickstoffwasserstoff N H.

In beiden Fällen muss man sich wohl hüten, die Aequialente des Stickstoffes und Wasserstoffes einzeln zu rechnen nd ihre Summe als die Zahl der Aequivalente des Stickstoffasserstoffes zu betrachten. Das wäre eben so, als wenn man us 330 Theilen Cyan (nach der Atomformel $C_4 N_2$) 5 Aequialente machte. In dieser Menge Cyan sind zwar zwei Aequialente Kohlenstoff und drei Aequivalente Stickstoff enthalten, vas zusammen fünf macht; aber diese fünf Aequivalente, als yan verbunden, machen nur noch ein Aequivalent aus. Eben o muss man nun auch ein einziges Aequivalent in der Menge es Stickstoffwasserstoffes annehmen, der durch N_2 H_4 dargetellt wird, so wie in der des andern Stickstoffwasserstoffes, welher durch N H bezeichnet wird. So oft also einer Zusammenetzung der Sauerstoff entzogen und durch einen der Stickstoff-

wasserstoffe ersetzt wird, tritt an die Stelle jedes Atomes Sauerstoff N_2 H_4 oder N H. Die umgekehrte Stellvertretung kann gleichfalls stattfinden.

Einige Beispiele werden diess erläutern:

Beispiele von Substitutionen durch den blossen Stickstoff.

Cyan	C_4 N_2
Oxalsäure	C_4 O_3
Cyanwasserstoffsäure	C_4 N_2 H_2
Ameisensäure	C_4 O_3 H_2
Cyansäure	C_4 N_2 O
Kohlensäure	$2C_2$ O_2 oder C_4 O_3 O
Bittermandelöl	C_{28} H_{12} O_2
Hydrobenzamid	C_{28} H_{12} $N_{4/3}$
Chlorcyan	$3Cl_2$ Cy_2 oder Cl_6 C_{12} N_6
Jodcyan	$3J_9$ Cy_2 oder J_6 C_{12} N_6
Melon	C_{12} N_8 oder N_2 C_{12} N_6
Melam	C_{12} N_{11} H_9 od. C_{12} N_9 H_9 N_2
Ammelid	C_{12} N_9 H_9 O_3.

Es ist aus den Versuchen Döbereiner's eines Theils und aus denen Wöhler's und Liebig's andern Theils bekannt, dass die Reaction des Ammoniaks auf die Oxalsäure in Gegenwart der Schwefelsäure Cyan erzeugt, und dass wiederum das Cyan, wenn es auf flüssiges Ammoniak wirkt, oxalsaures Ammoniak giebt. Soll das Cyan in Oxalsäure übergehen, so ist wirklich nur eine Substitution zwischen N_2 und O_3 nöthig, welche beide drei Aequivalente darstellen.

Die Umwandlung der Cyansäure in Ameisensäure durch Vermittelung des Wassers unter dem Einflusse der Säuren, und umgekehrt die von Pelouze beobachtete Umwandlung in das ameisensaure Ammoniak lassen sich aus einer ähnlichen Substitution erklären.

Dasselbe findet bei der Zersetzung der Cyansäure durch die kräftigen Säuren statt, blos dass dabei eine Molecülartrennung stattfindet. Zwei Aequivalente Kohlensäure entstehen aus einem einzigen Aequivalente Cyansäure.

Die Reaction des Ammoniaks auf das Bittermandelöl giebt nach Laurent eine Zusammensetzung, worin $N_{4/3}$ die Stelle von 2 Atomen Sauerstoff des Oeles vertreten. Wirklich entsprechen $\frac{4}{3}$ des für den Stickstoff angenommenen Atomgewichtes zwei

Aequivalenten und müssen die Stelle zweier Aequivalente Sauerstoff vertreten.

Das Uebergehen des Chlorcyans oder des Jodcyans in Melon durch die Wirkung des Ammoniaks vermittelst der Wärme entsteht blos aus der Ersetzung dreier Aequivalente Chlor oder Jod (Cl_6 oder J_6) durch drei Aequivalente Stickstoff (N_2). Ferner wenn man die Schwefelcyan-Metalle als Schwefelsalze betrachtet, sie z. B. mit den Sulfocarbonaten vergleicht und sie als Doppeltschwefelcyan und Doppeltsulfurete *) betrachtet, so lassen sich die verschiedenen Reactionen, mit denen Liebig die Geschichte dieser zusammengesetzten Körper bereichert hat, auch aus Ersetzung von Aequivalenten erklären. Denn seit der Zeit tritt das Einfachschwefelcyan in dieselbe Reihe wie die anderen Zusammensetzungen des Cyans.

Das Melam und Ammelid wie mehrere schon angeführte Zusammensetzungen weichen beide nur durch die Verwandlung von N_2 in O_3 von einander ab. Uebrigens wird man gleich sehen, dass das Melam und alle davon abgeleiteten Verbindungen einen Theil derselben Reihe ausmachen.

Beispiele von Substitutionen durch den Stickstoffwasserstoff N H.

Melon oder Cyanstickstoff			$C_{12} N_6 N_2$
Melam	$C_{12} N_{11} H_9$	oder	$C_{12} (NH)_9 N_3$
Melamin	$C_{12} N_{12} H_{12}$	od.	$C_{12} (NH)_9 (NH)_3$
Ammelin	$C_{12} N_{10} H_{10} O_2$	od.	$C_{12} (NH)_9 (NH) O$
Ammelid	$C_{12} N_9 H_9 O_3$	od.	$C_{12} (NH)_9 O_3$
Cyanilsäure	$C_{12} N_6 H_6 O_6$	od.	$C_{12} (NH)_6 O_3 O_3$
Cyanursäure	$C_6 N_3 H_3 O_3$	od.	$C_6 (NH)_3 O_{1½} O_{1½}$
Cyansäure	$1\frac{1}{2} C_4 N_2 O$	od.	$C_6 N_2 N, O_{1½}$
Bernsteinsäure			$C_8 H_4 O_3$
Succinamid			$C_8 H_4 O_2 NH$
Benzimid			$C_{28} H_{16} O_2 NH$
Benzoësäure			$C_{28} H_{10} O_3$

*) Die hauptsächlichsten Einwürfe, welchen diese Ansicht ausgesetzt ist, bietet das Dasein einer Schwefelblausäure und die Nothwendigkeit dar, das Schwefelcyan im isolirten Zustande als ein Bisulfür zu betrachten, welches die Rolle eines einfachen Körpers spielt. Man sucht aber keinen neuen Schwefelkohlenstoff auf, um daraus das Radical des Productes zu machen, das Berzelius *Kohlenschwefelwasserstoffsäure* nennt. Andrerseits kennt man eine gewisse Anzahl von Polysulfureten, welche durchaus weder als Säure noch als Basis auftreten.

Naphthalinsäure	$C_{20} H_4 O_4$
Naphthalimid	$C_{20} H_4 O_3 NH$
Amygdalin	$C_{80} H_{54} N_2 O_{22}$ od. $C_{80} H_{52} O_{22} (NH)_2$
Amygdalinsäure	$C_{80} H_{52} O_{24}$ od. $C_{80} H_{52} O_{22} O_2$.

Die Reihe der vom Melon abgeleiteten Körper ist sehr merkwürdig. Alle darin begriffene Körper könnten als Resultate allmähliger Umwandlungen betrachtet werden. Das Melam entsteht gewissermaassen durch die Wirkung des Ammoniaks auf das entstehende Melon. Beim Zusammentreffen mit Wasser giebt es unter dem Einflusse des Kali's Melamin zugleich mit Ammelin. Letzteres bildet sich übrigens vermittelst des mit Säuren angemessen behandelten Melamins. Concentrirtere Säuren erzeugen Ammelid, und endlich giebt das letztere durch Kochen mit Salpetersäure Cyanilsäure. Nun sieht man aber, dass die Aequivalente dieser verschiedenen Producte alle durch Formeln von derselben Ordnung dargestellt werden, worin an die Stelle des Stickstoffes nach einander zuerst Stickstoffwasserstoff, nachher Sauerstoff treten.

Wenn die Umwandlung der Cyanilsäure in Cyanursäure geschehen ist, theilt sich die Molecülargruppe, welche das Aequivalent der Zusammensetzung darstellt, in zwei Theile. Bei der Umwandlung der Cyanursäure in Cyansäure zerfallen zwei Aequivalente in drei.

Beispiele von Substitutionen durch den Stickstoffwasserstoff N_2 H_4.

Oxalsäure	$C_4 O_3$	od. $C_4 O_2 O$
Oxamid		$C_4 O_2 (N_2 H_4)$
Chlorbenzoyl		$C_{28} H_{10} O_2 Cl_2$
Benzamin	$C_{28} H_{14} N_3 O_2$	od. $C_{28} H_{10} O_2 Cl_2$
Benzoësäure	$C_{28} H_{10} O_3$	od. $C_{28} H_{10} O_2 O$
Cyansäure		$C_4 N_3 O$
Harnstoff	$C_4 N_4 H_8 O_2$	od. $C_4 (N_2 H_4) O_2 O$
Kohlensäure	$2C_2 O_2$	od. $C_4 O O_2 O$.

Aus diesen Betrachtungen scheint, um es kurz zusammenzufassen, Folgendes hervorzugehen:

Wenn das Ammoniak und eine organische Substanz sich gegenseitig zersetzen, so tritt die organische Substanz an den Wasserstoff des Ammoniaks eins seiner Elemente, gewöhnlich den Sauerstoff, ab, und sie erhält an seiner Stelle eine entspre-

ende Menge entweder blos von Stickstoff oder eine Verbinung von Stickstoff und Wasserstoff, welche die Stelle eines einchen Körpers vertritt. Der Zahlwerth von $N_{2/3}$ drückt das equivalent des Stickstoffes aus, NH und N_2H_4 stellen die equivalente der Stickstoffwasserstoffe dar.

Andere Male geschieht es dagegen, dass organische Subnzen sich zersetzen, indem sie Ammoniak bilden. Alsdann id, wie zuvor, die Umwandlungen, die sie erleiden, Resule von Substitutionen durch Aequivalente; diese Substitutionen schehen aber auf eine umgekehrte Weise.

Die aus diesen Sätzen hervorgehenden Folgerungen stehen t der Grundlage von Laurent's Systeme nicht in Widerruch. Sie greifen auf keine Weise seine Bemerkungen über Einfachheit des zwischen den Elementaräquivalenten der funmentalen Radicale bestehenden Verhältnisses an. Es ist blos bemerken, dass:

1) Das Aequivalent des Stickstoffes modificirt und auf den itten Theil des Werthes, den man ihm giebt, gebracht wern muss.

2) Man darf, wenn man von den von Substitutionen herhrenden Reactionen sich Rechenschaft zu geben sucht, die Aeivalente der einfachen Körper nicht einzeln zählen, welche in ner Gestalt verbunden sind, worin das Ganze die Rolle eines lementarkörpers spielt. Auf diese Weise können die durch C_4 $_2$, $C_{28}H_{10}O_2$, $NH_9N_2H_4$ repräsentirten Mengen in gewisen Fällen eine jede nur ein einziges Aequivalent ausdrücken.

3) Die hypothetischen Stickstoffwasserstoffe NH, N_2H_4 dürn nicht, wie von Laurent geschehen ist, unter die Säun und Basen gestellt werden, sondern bald in die Kategorie essen, was er säurend nennt, bald in die des Radicals selbst.

4) Das Ammelin und Ammelid scheinen zu beweisen, dass ie Anwesenheit des Sauerstoffes ausserhalb des Radicales dem roducte nicht nothwendig die Charaktere einer Säure geben uss. Denn die eine dieser Zusammensetzungen ist eine Base, e andere ein indifferenter Körper. Und doch scheint es weit tioneller zu sein, wenn man ihren Sauerstoff ausserhalb des adicales annimmt, als wenn man dasselbe *abgeleitete Radical* i dem Melam, dem Melamin, dem Ammelin und Ammelid nicht nehmen will. Es ist übrigens nicht einzusehen, warum Lau-

rent durchaus wollte, dass die organischen Radicale, welche die Rolle einfacher Körper spielen, nur Säuren bilden, wenn sie sich mit dem Sauerstoffe verbinden, während es in der unorganischen Chemie so viele basische und indifferente Oxyde giebt.

5) Endlich muss man die Molecülargruppe, welche das Aequivalent eines Radicals darstellt, nicht einzig und allein für fähig halten zusammenzubleiben oder sich zu trennen, wenn neue Elemente hinzutreten. Das feste Chlorcyan z. B. zeigt, dass diese Molecülargruppen sich zuweilen zusammen verbinden können, statt zu zerfallen.

XXIII.

Ueber die ammoniakalischen und anderen basischen Verbindungen der Familien des Kupfers und des Silbers.

Von

R. KANE.

(Auszug aus den *Proceedings of the royal irish academy for Mai 1838.* mit Berichtigungen des Verf. mitgetheilt im *Phil. Magaz. Aug. 1838.*)

Nach Bestätigung der Formel von Berzelius für das schwefelsaure Kupferoxyd - Ammoniak $CuO, SO_3 + 2N_2H_6 + H_2O$ fand der Verfasser, dass zufolge der Umstände, unter denen sie sich bildet und nach anderen Gründen die wahre Formel der Verbindung sein müsse $(N_2H_6, H_2O + SO_3) + N_2H_6. CuO$, dass sie in der Hitze N_2H_6, H_2O verliere und die Verbindung $N_2H_6. CuO + SO_3$ zurücklasse, dass ferner bei stärkerer Hitze $2SO_3 + 2CuO + N_2H_6$ oder

$$CuO. SO_3 + (N_2H_6. CuO) SO_3$$

bleibe, und dass endlich durch Wasser das gewöhnliche basisch-schwefelsaure Salz $= CuO. SO_3 + 3CuO + 4H_2O$ gebildet werde. Ferner beschreibt der Verfasser ein neues basisches Sulfat als $SO_3 + 8CuO + 12H_2O$ und stellt die Zusammensetzung der beiden Salze folgendermaassen dar:

$$1 = CuO. SO_3 CuO + 2(CuO + 2H_2O)$$
$$1 = CuO. SO_3 CuO + 6(CuO + 2H_2O),$$

wobei er eine Analogie mit den gewöhnlichen Salzen dieser Familie herzustellen sucht, z. B.:

$$ZnO. SO_3. H_2O + 6H_2O$$
$$\text{und } CuO. SO_3. CuO + 6CuO.$$

Das Kupferchlorid-Ammoniak fand Kane = $CuCl_2$ + N_2H_6 + H_2O oder eigentlich $N_2H_6 . H_2Cl_2$ + $N_2H_6 . CuO$. ei Erhitzung verliert es $N_2H_6H_2O$ und es bleibt $N_2H_6 .$ $CuCl$ zurück. Durch Wasser wird ein neues basisches upferchlorid erzeugt, dessen Formel = $CuCl_2 + 4CuO +$ H_2O. Das gewöhnliche Braunschweiger Grün $CuCl + 3Cu$ $+ 4H_2O$ erhielt K. mit $6H_2O$ statt $4H_2O$, und er betrach- diese Oxychloride als gebildet nach dem Typus der gewöhnli- en Chloride, verbunden mit Wasser oder Metalloxyden in an- ren Gruppen.

1) $+ CuCl_2 + CuO + 2(CuO + 2H_2O)$
2) $+ CuCl_2 + \quad 3(CuO + 2H_2O)$
3) $+ CuCl_2 + CuO + 3(CuO + 2H_2O)$.

Er erhielt ferner ein anderes neues Oxychlorid, bestehend s $CuCl_2 + 2CuO$; entzieht man ihm ein Atom Wasser, so eibt es mit brauner Farbe zurück; mit mehr Wasser bildet es er ein grünes Pulver: ersteres ersetzt das dritte Atom CuO gewöhnlichen Oxychloride.

Wenn No. 2. erhitzt wird, so verliert es alles Wasser; ird es aber darauf mit Wasser in Berührung gebracht, so nimmt wieder 4 At. H_2O auf und wird vollkommenes Braunschwei- r Grün No. 1. $CuCl_2CuO + 2(CuO\,2H_2O)$. Das zweite equivalent-Oxyd muss in diesen Chloriden mit geringerer Kraft stgehalten werden als in den Oxyden, und viele Thatsachen weisen, dass es sich anders zur Säure verhält als die übri- n Aequivalente vom Oxyd und Wasser.

Das salpetersaure Kupferoxydammoniak hat die Formel CuO $+ N_2O_5 + 2N_2H_6$ oder $(N_2H_6 . H_2O)\ N_2O_5 + CuN_2H_4$; enthält also Amid mit Kupfer verbunden. Beim Erhitzen ex- odirt es, indem Kupfer und Amid in dem von salpetersaurem mmoniak gelieferten Stickstoffoxydulgase brennen. Um in Be- eff dieses Körpers einen Beweis aus der Analogie zu erhalten, terwarf K. das schwefelsaure und salpetersaure Silberoxyd- mmoniak einer neuen Untersuchung und fand G. Mitscher- ch's Resultate bestätigt. Kane schreibt jedoch die Formeln:

1) $+ (N_2H_6 . H_2O)\ SO_3 + Ag . N_2H_4$
2) $+ (N_2H_6 . H_2O)\ N_2O_5 + Ag . N_2H_4$.

Das letztere Salz giebt erhitzt eine sehr schöne Zersetzung; s salpetersaure Ammoniak schmilzt bald, und bei einer Tem-

peratur unter der, bei welcher es sich zersetzt, zerfällt das Silberamid in Ammoniak, Stickstoff und metallisches Silber, welches letztere sich aus dem flüssigen salpetersauren Ammoniak an die Wände des Glases absetzt und eine Spiegelfläche giebt, gleich der, welche man durch Aldehyd erhält.

Bei der Analyse der ammoniakalischen Nickelverbindungen fand K. die Resultate Erdmann's *) vollkommen bestätigt, aber wegen der schwächeren Verwandtschaft, mit welcher das Ammoniak zurückgehalten wird, gaben diese Verbindungen für die Theorie keine so positiven Resultate als die der Kupferclasse.

Eine neue Verbindung, welche im Verlaufe dieser Untersuchungen entdeckt wurde, kann *Knallkupfer* genannt werden. Es ist ein blaues Pulver, das in der Hitze in metallisches Kupfer, Wasser, Ammoniak und Stickstoff zerfällt. Seine Formel ist $3CuO + 2N_2H_6 + 6H_2O$.

Die Untersuchung der Zinkverbindungen führte zur Entdeckung einer grossen Anzahl neuer Körper. Das krystallisirte schwefelsaure Zinkoxyd-Ammoniak ist:

1) $ZnO.\ SO_3 + 2N_2H_6 + 3H_2O$.

Der Luft ausgesetzt, verwittert es, verliert und wird:

2) $ZnO.\ SO_3 + (2N_2H_6.\ H_2O)$,

welches beim Erhitzen bei 212° F. giebt:

3) $ZnO.\ SO_3 + (N_2H_6.\ H_2O)$.

Bei dunkler Rothglühhitze verliert es noch $N_2H_6.\ H_2O$ und hinterlässt $ZnO.\ SO_3$.

Wird No. 1. länger einer mässigen Hitze ausgesetzt, so verliert er $2H_2O$ und es bleibt:

4) $ZnO.\ SO_3 + 2N_2H_6 + H_2O$.

Wird diess bis 300° F. erhitzt, so verliert es $N_2H_6.\ H_2O$, und man hat:

5) $ZnO.\ SO_3 + N_2H_6$,

welches bei fernerer Erhitzung giebt:

6) $2(ZnO.\ SO_3) + N_2H_6$,

woraus das Ammoniak nicht ohne Zersetzung ausgetrieben werden kann. Wählen wir nun von diesen Verbindungen No. 2. aus, um sie auf ihre rationelle Formel zu reduciren, so wird letztere:

$(N_2H_6.\ H_2O)\ SO_3 + ZnO\ (N_2H_6.\ H_2O)$.

*) D. J. Bd. 7. 261.

Wenn nun das Zinkoxyd des Sulfats durch Kali wieder aufgelöst wird, so muss eine ähnliche Verbindung, nämlich:

$$KO.\ SO_3 + ZnO.\ KO$$

gebildet werden. Diese lässt sich nicht krystallisirt erhalten; denn wenn man die Flüssigkeit abdampft, so setzt sich $KO.\ SO_3$ ab und $ZnO.\ KO$ bleibt aufgelöst. Aus dieser Flüssigkeit setzen sich an der Luft allmählig kleine Krystalle ab, welche K. als:

$$KO.\ CO_2 + ZnO.\ CO_2 + 2H_2O$$

betrachtet. Bei der Erhitzung geben diese Kohlensäure und es entsteht ein in Wasser unlösliches Pulver, dessen Zusammensetzung nach Kane's Untersuchung zu sein scheint:

$$KO.\ CO_2 + ZnO.\ CO_2 + 2ZnO.$$

Man erinnert sich dabei, dass das doppeltkohlensaure Kali ist:

$$KO,\ CO_2 + H_2O.\ CO_2.$$

Behandelt man das ammoniakalische Sulfat No. 3. oder 5. mit Wasser, so erhält man ein basisches Sulfat nach der Formel:

$$Zn.\ SO_3 + 6ZnO + 12H_2O$$

gebildet, welches, getrocknet und der Luft ausgesetzt, zerfällt und giebt:

$$ZnO.\ SO_3 + 6ZnO + 3H_2O.$$

Dieses Salz hat einige merkwürdige Beziehungen zu den schon bekannten. Es existiren zwei ammoniakalische Zinkchloride:

No. 1. in perlmutterartigen Schuppen von Talkglanz, besteht aus:

$$ZnCl_2 + 2N_2H_6 + H_2O.$$

Beim Erhitzen giebt es $N_2H_6.\ H_2O$ und hinterlässt $N_4H_6.\ ZnCl_2$ als ein weisses Pulver.

No. 2. bildet schöne vierseitige Prismen mit starkem Glanze, bestehend aus $2ZnCl_2 + 2N_2H_6 + H_2O$, oder wie K. glaubt, aus $ZnCl_2 + (N_2H_6.\ H_2Cl_2) + N_2H_6.\ ZnO$. Wenn die Verbindung $N_2H_6.\ H_2O$ verliert, so hinterlässt sie $ZnCl_2 + N_2H_6.\ ZnCl_2$, eine weisse schmelzbare, zu einer gummiähnlichen Masse erstarrende flüchtige Substanz. Diese gummiähnliche Masse wird auch durch Erhitzen von $N_2H_6.\ ZnCl_2$ erhalten. Durch Einwirkung von Wasser auf diese basischen Ammoniakverbindungen wird ein Zinkoxychlorid von sehr bemerkenswerthem Charakter erhalten, nämlich:

$$ZnCl_2 + 6ZnO + 10H_2O.$$

Bei 212° F. getrocknet, wird es auf $9H_2O$ und bei 300° auf $6H_2O$ reducirt. Bei 500° wird alles Wasser ausgetrieben, und es bleibt $ZnCl_2 + 6ZnO$ zurück, welches an der Luf $3H_2O$ absorbirt.

Folglich ist der allgemeine Ausdruck:

$$ZnCl_2 + 6ZnO + 4H_2O + 2H_2O + 2H_2O + 2H_2O.$$

Vergleicht man damit einige andere Chloride, so findet man:

1) $CaCl_2 + 6H_2O$ krystallisirtes Chlorcalcium.
2) $ZnCl_2 + 6ZnO$ trocknes basisches Zinkchlorid.
3) $H_2Cl_2 + 6H_2O$ starke Salzsäure.
4) $ZnCl_2 + 6ZnO + 10H_2O$ wasserhaltiges Zinkoxychlorid.
5) $H_2Cl_2 + 6H_2O + 10H_2O$ Salzsäure m. constant. Siedepuncte.

Ein anderes Oxychlorid von der Zusammensetzung:

$$ZnCl_2 + 9ZnO + 15H_2O$$

absorbirt nach dem Trocknen an der Luft $6H_2O$. Daher kann es am besten betrachtet werden als:

$$(ZnCl_2 + 6ZnO) + 12H_2O + 3(ZnO.\ H_2O),$$

welches zuletzt giebt:

$$(ZnCl_2 + 6ZnO) + 3H_2O + 3\ (ZnO + H_2O)$$ *).

XXIV.

Ueber Theïn und Caffeïn.

Von

G. J. MULDER.

(*Bullet. des sciences physiques et naturelles en Néerlande* 1838. 32.)

Bei der Analyse einiger Theesorten suchte ich die eigenthümliche Substanz abzuscheiden, welche Oudry im Thee gefunden hat. Man trennt das Theïn durch Sieden der wässerigen Abkochung des Thees mit Magnesia oder Kalk und Behandlung des wässerigen Auszugs mit Schwefeläther. Das Theïn bildet sehr schöne Krystalle und gehört sowohl wegen seiner Form als seiner Eigenschaften zu den merkwürdigsten Körpern. Es bildet sechsseitige Prismen mit schief aufgesetzten Endflächen von seidenartigem Ansehen, welche das Licht stark reflectiren. Ich habe sie von 8 Centimeter Länge erhalten. Die

*) Die Zahlen in obiger Uebersicht stimmen zum Theil nicht mit den vorher angegebenen. Letztere scheinen die richtigeren zu sein. E.

Eigenschaften des Theïns, seine Leichtlöslichkeit in Aether, die Bildung eines reichlichen Niederschlages mit Gerbstoff u. s. w. hatten mich bestimmt, die Substanz als einen eigenthümlichen Pflanzenstoff zu betrachten, obgleich die Zusammensetzung, welche die Analyse gab, mit der des Caffeïns übereinstimmte.

Berzelius hatte die Güte, mir die Bemerkung mitzutheilen, dass die Frage durch eine Analyse des Gerbstofftheïns gelöst werden dürfte, und diese Bemerkung führte zu der Entdeckung, dass derselbe so merkwürdige Stoff sich in zwei Pflanzen von ganz verschiedener Natur findet, die zur Befriedigung eines der ersten Lebensbedürfnisse dienen.

Ich theile hier einen kurzen Auszug der von mir über diesen Gegenstand publicirten Abhandlungen mit.

0,487 einer Verbindung von Theïn, mit reiner Eichengerbsäure in Alkohol aufgelöst und durch eine wässrige Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt, gaben 0,713 gerbsaures Bleioxyd, welches verbrannt 0,4302 Bleioxyd lieferte. Es war demnach ein dreifachbasisches Tannat und der Theïnniederschlag ein zweifachbasisches Theïntannat. Das Atomgewicht des Theïns ist demnach $= 1932 \times \frac{1}{3} = 644$.

Liebig und Pfaff fanden bei ihren Analysen des Caffeïns, dass 100 Caffeïn beim Erhitzen 7,85 Wasser verlieren. Ich fand meinerseits, dass das Theïn bei 120° 7,40 p.C. verlor. Seitdem habe ich gefunden, dass das Wasser nur erst bei einer höheren Temperatur vollständig ausgetrieben werden kann. 1,189 verloren bei 150° 1,101 oder 8,495 p.C. Diess giebt für das Atomgewicht die Zahl 605,7.

Folgendes sind die Resultate der Analysen des Caffeïns von Liebig und Pfaff und Wöhler und der des Theïns von mir:

	Theïn.	*Caffeïn.*				
	M.	L. P.		W.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	50,187	49,96	49,77	49,93	4	49,79
Wasserstoff	5,486	5,32	5,33	5,43	5	5,08
Stickstoff	28,520	29,28	28,78	28,97	2	28,83
Sauerstoff	15,807	15,44	16,67	16,67	1	16,30

Atomgewicht = 613,983.

Das Caffeïn und das Theïn sind demnach eine und dieselbe

Substanz, und die Entdeckung dieser Identität gehört Berzelius an.

Ich versuchte diese Substanz aus den Blättern der *Camellia japonica* auszuziehen, aber diese Pflanze enthält sie nicht. Man könnte vielleicht vermuthen, dass das Rösten der beiden Pflanzen die Ursache der Gegenwart des Theïns im Kaffee und Thee sei. Aber einerseits gab nicht gerösteter Kaffee, als sein wässeriger Auszug durch essigsaures Bleioxyd gefällt, abgedampft und mit Aether ausgezogen wurde, eine grössere Menge Caffeïn als der geröstete, und andrerseits gaben grüne und graue Erbsen geröstet und nicht geröstet nicht die geringste, Spur davon.

Die Zusammensetzung des Caffeïns und Theïns ist ohne Zweifel sehr merkwürdig. Liebig vermuthete, dass es ein cyaniger Aether sei, bestehend aus $N_2 C_2 O_{1/2} + C_2 H_5 O_{1/2}$. Es ist bekannt, dass sich Ammoniak entwickelt, wenn man Caffeïn mit Barytwasser sieden lässt. (*Pogg. Ann. 28, 193; 31, 224.*) Bei Wiederholung dieses Versuchs unter verschiedenen Umständen bin ich zu Resultaten gekommen, welche mit dieser Vermuthung übereinstimmen.

Im luftleeren Raume sowohl als an der Luft erzeugt das Theïn oder Caffeïn beim Kochen mit Barytwasser kohlensauren Baryt und dann Ammoniak. Nach einiger Zeit vermehrt sich auch, wenn der Baryt in Ueberschuss ist, die Menge des kohlensauren Baryts nicht mehr und das Ammoniak wird unmerklich. 1,088 wasserfreies Theïn gaben 0,213 kohlensauren Baryt; es hat sich also etwa $1/_{40}$ des Kohlenstoffes der Substanz in Kohlensäure umgewandelt. 1,420 Theïn gaben auf dieselbe Weise 0,010 Chlorammonium, wenn das entwickelte Ammoniak in verdünnter Salzsäure aufgefangen wurde. Als der überschüssige Baryt aus der heissen Flüssigkeit durch Kohlensäure abgeschieden worden war, gab die Lösung beim Abdampfen kohlensauren Baryt und Ammoniak und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, in vielem Wasser löslichen, sehr leicht in Ammoniak löslichen Niederschlag, der mit Schwefelsäure, Kohlensäure und Ammoniak gab. Dieses Salz wurde beim Trocknen schwärzlich-grau.

0,043 dieses Salzes gaben bei der Verbrennung 0,031 metallisches Silber. Diess giebt für das Atomgewicht der ver-

brannten Substanz 423. Diess ist demnach Cyansäure $\not{N}\not{C}O$ = 429. Die von diesem cyansauren Salze abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach einigen Augenblicken schwarz; es scheint sich also noch ein andrer Körper während der Zersetzung des cyansauren Aethers durch den Baryt gebildet zu haben. Aber die Zersetzung war nur unvollständig. Die abgedampfte Flüssigkeit gab die grösste Menge des angewandten Theïns wieder. Nach mehrtägigem Kochen mit einer beträchtlichen Menge von Barytwasser in einer mit einer Thermometerröhre versehenen Flasche, um die Erneuerung der Luft zu verhüten, wurde das Theïn und Caffeïn vollständig zersetzt. Scheidet man den überschüssigen Baryt aus der siedenden Flüssigkeit durch Kohlensäure ab, so bleiben nur Spuren von cyansaurem Baryt zurück. Das Ganze ist beinahe vollständig in ein Barytsalz verwandelt, welches die Eigenschaft hat, das salpetersaure Silberoxyd zu reduciren, besonders beim Erwärmen das Quecksilberchlorid in Chlorür umzuändern und endlich bei der Destillation eine flüchtige Säure zu liefern, welche die nämlichen Eigenschaften besitzt. Die abgedampfte Flüssigkeit gab ein zerfliessliches Salz. Beim Behandeln mit Alkohol löste sich daraus ein flüchtiger Antheil auf, welcher das salpetersaure Silberoxyd schwärzte und bei Behandlung mit Aetzkali Spuren von Ammoniak lieferte. Der in Alkohol unlösliche Theil war vollkommen weiss, nicht zerfliesslich, löslich in Wasser. Er hat ebenfalls die Eigenschaft, Silber und Aetzsublimat zu reduciren. Mit Schwefelsäure gab er schwefelsauren Baryt. Es bleibt also kein Zweifel übrig, dass das Salz ameisensaurer Baryt ist.

0,565 dieses Salzes, bei 100° getrocknet, gaben 0,108 Kohlensäure und 0,042 Wasser. Wenn es wirklich ameisensaurer Baryt ist, so bleiben 0,4908 Baryt in der Verbrennungsröhre mit 0,110 Kohlensäure verbunden zurück, d. h. mit eben so viel als in den Kaliapparat getreten ist.

Hieraus ergiebt sich für die Zusammensetzung der Säure:

		Ameisensäure.	Säure des Barytsalzes.
Kohlenstoff	2	32,85	32,60
Wasserstoff	2	2,68	2,52
Sauerstoff	3	64,47	64,88.

Die Säure des Barytsalzes ist demnach nichts als Ameisensäure.

Nehmen wir nun an, dass das Theïn und das Caffeïn wirk-

lich cyaniger Aether seien und dass dieser durch den Baryt in Aether (Aethyloxyd) und in cyanige Säure zersetzt werde:

$$4(N_2C_2, H_5O) = 4(C_2H_5O_{1/2}) + 4(N_2C_2O_{1/2}),$$

während die 4 Atome cyanige Säure sich mit 5 Atomen Wasser verbinden, so erhält man:

$$4(N_2C_2O_{1/2} + H_{10}O_5 = 3(N_2C_2O) + N_2C_2H_{10}O_4$$

oder 3 Atome Cyansäure und 1 Atom ameisensaures Ammoniak, bestehend aus $C_2H_2O_3 +_2 NH_6 + H_2O = Fo\overline{N}_2H_8O$.

Die Cyansäure verbindet sich mit dem Baryt, aber durch fortgesetztes Kochen wird sie zersetzt in kohlensauren Baryt und in Ammoniak : $N_2C_2O + 3\,Aq. = C_2O_4 + N_2H_6$. Das gebildete ameisensaure Ammoniak wird durch hinzugesetzte neue Mengen von Baryt zersetzt. Es entwickelt sich Ammoniak und die Ameisensäure verbindet sich mit dem Baryt.

Die Erzeugung des Ammoniaks ist nicht unumgänglich nothwendig zur Zerlegung des cyanigen Aethers in Cyansäure und ameisensaures Ammoniak. Erhält man die Flüssigkeit einige Zeit bei der Temperatur des beginnenden Siedens, so erzeugt sich weder kohlensaurer Baryt noch freies Ammoniak, sondern die Flüssigkeit enthält cyansauren Baryt und ameisensaures Ammoniak.

Noch rascher erfolgt die Zersetzung des cyanigen Aethers durch Kali.

Obgleich diese Thatsachen vollständig mit der Theorie übereinstimmen, so muss ich doch hinzufügen, dass das Vorhandensein des Aethyloxydes selbst in dem Theïn oder Caffeïn noch nachzuweisen ist.

XXV.

Zur Eudiometrie.

Von

J. W. DOEBEREINER.

Mehrere Chemiker, namentlich Herr H. Rose, glauben, dass eudiometrische Versuche sich genauer in einer Verpuffungsröhre als in dem von mir beschriebenen Platineudiometer ausführen lassen. Ich habe über diesen Gegenstand eine Reihe vergleichender Versuche angestellt, und gefunden, dass beim Entzünden eines Gemenges von 2 Vol. atmosphärischer

Luft und 1 Vol. Wasserstoffgas in der Verpuffungsröhre immer etwas Ammoniak gebildet wird, was, wenn ich nicht irre, auch Saussure wahrgenommen hat, dass dagegen beim langsamen Verbrennen des Gasgemenges im Platineudiometer kein anderes Product als Wasser entsteht. Will man sich von der Wahrheit meiner Beobachtung auf dem Wege des Experiments überzeugen, so sperre man das Gasgemenge in beiden Apparaten mit destillirtem Wasser, welches mit Fernambuktinctur schwach gelb gefärbt worden, und lasse hierauf in dem einen derselben den elektrischen Funken und in dem andern die eudiometrische Platinkugel thätig werden: man wird dann nach einigen Stunden wahrnehmen, dass das Wasser in der Verpuffungsröhre da, wo es mit der rückständigen Luft in Berührung steht, carminroth gefärbt wird, welche Färbung nach und nach immer tiefer geht, dass aber das Wasser in dem Platineudiometer keine Farbenveränderung erleidet. Oder man wende zum Sperren des Gasgemenges sehr verdünntes Chlorwasser an und operire wie vorher. Man wird nun sehen, dass das Gas in der Verpuffungsröhre unmittelbar nach seinem Verbrennen durch einen Nebel von gebildetem Salmiak bis zur Undurchsichtigkeit getrübt wird, dass aber das Gas im Platineudiometer völlig klar und durchsichtig bleibt. Diese Erscheinungen und der Umstand, dass die Platinschwammkugel noch auf die *kleinste* Menge von Sauerstoffgas, welches mit Wasserstoffgas vermengt ist, verdichtend reagirt, beweisen, wie ich glaube, genügend, dass die Aussage des Platineudiometers zuverlässiger und richtiger sei als die des Volta'schen Verpuffungsapparates, und dass man daher keinen Grund habe, letztern dem ersteren vorzuziehen. Der Volta'sche Apparat giebt den Sauerstoffgehalt der Luft stets zu gross an, besonders wenn man mit der Bestimmung der Volumenmenge des rückständigen Gases so lange wartet, bis alles in demselben enthaltene Ammoniak von der Sperrflüssigkeit absorbirt ist: die Differenz beträgt nach meinen Versuchen oft mehr als 0,5 Volumen p.C. Eine Auflösung von Gallussäure in Kalilauge, welche die Luft vollständig desoxydirt, wenn man sie damit schüttelt, giebt ein genaueres Resultat als die Verpuffungsröhre.

Ein anderer Umstand, welcher die Aussage der *beiden* genannten Eudiometer unrichtig macht, wenn er nicht berücksich-

tigt wird, ist, dass das Wasserstoffgas immer über *lufthaltigem* Wasser aufgesammelt und nicht selten mit grossen Quantitäten desselben in Berührung erhalten wird. In beiden Fällen, besonders aber im letzten, nimmt das Wasserstoffgas immer mehr oder weniger Sauerstoffgas aus der Luft des Wassers in sich auf, welches letztere sich bei einem eudiometrischen Versuche natürlich zu dem Sauerstoffe der Luft addirt und so den Gehalt desselben grösser angiebt als er wirklich ist. Ich halte diesen für die Genauigkeit des Experiments nachtheiligen Umstand dadurch entfernt, dass ich 1) das Wasserstoffgas über Wasser aufsammle, welches etwas schwefelsaures Eisenoxydul aufgelöst enthält, und dass ich 2) das aufgesammelte Gas in Gläsern aufbewahre, welche inwendig mit Platin rauh überzogen sind: dieser Ueberzug, der sich selbst macht, wenn man in den Gasbehältern verdünnte Auflösungen von Platinchlorid und ameisensaurem Natron auf einander wirken lässt, verdichtet schnell die kleinste Menge von Sauerstoffgas, welches sich dem Wasserstoffgas beigemischt hat, zu Wasser, und erhält so das Hydrogen völlig rein. An Salpetersäurebildung ist beim Verpuffen eines Gemenges von 2 Vol. *atmosphärischer* Luft und 1 Vol. Wasserstoffgas nicht zu denken, weil dazu die Bedingung fehlt — aber sie findet statt, wenn man die Luft des *reinen Wassers*, welche nach meinen oft wiederholten Versuchen aus 2 Vol. Stickgas und 1 Vol. Sauerstoffgas besteht, mit der Hälfte ihres Volumens Wasserstoffgas vermengt, durch den elektrischen Funken entzündet. Im letzteren Falle ist nämlich die angegebene Menge Wasserstoffgases nicht hinreichend, alles Sauerstoffgas jener Luft zu absorbiren, und es tritt daher ein Theil des letzteren mit etwas Stickgas in Verbindung und bildet damit Salpetersäure, jedoch so wenig, dass sie nicht durch verdünnte Lackmustinctur, wohl aber durch Bildung eines Nebels angezeigt wird, wenn man zum Sperren des Gasgemenges in der Verpuffungsröhre eine sehr verdünnte Auflösung von Ammoniak anwendet.

Das Endresultat aller meiner in Beziehung auf den wahren Sauerstoffgehalt der Luft angestellten Versuche werde ich mittheilen, wenn ich werde erforscht haben, ob gewisse grosse Naturereignisse, z. B. Sternschnuppenregen, Wasser- und Eis- oder Schneepräcipitation u. s. w., diesen Gehalt verändern.

XXVI.

Untersuchungen über die Fettsubstanzen.

Von

J. PELOUZE und F. BOUDET.

(Journ. d. Pharm. Août. 1838.)

Es ergiebt sich aus den Beobachtungen, welche der eine von uns im Jahre 1832 bekannt gemacht hat *), dass die salpetrige Salpetersäure *(ac. hyponitrique)* eben so wie das nach Poutet's Methode bereitete saure salpetersaure Quecksilberoxyd, das Olivenöl und mehrere andre nicht trocknende Oele in eine eigenthümliche fettige Substanz verwandelt, welche den Namen *Elaïdin* erhalten hat, während jene Agentien keine analoge Veränderung mit den trocknenden Oelen hervorbringen.

Diese Thatsache bildet den Ausgangspunct unserer Untersuchungen. Wir haben uns vorgenommen, die Wirkung der salpetrigen Salpetersäure auf die Fettsubstanzen im Allgemeinen zu untersuchen und uns genaue Rechenschaft von allen Veränderungen zu geben, welche sie veranlasst.

Man nimmt seit langer Zeit in den Oelen zum wenigsten zwei verschiedene nähere Bestandtheile an, das Oleïn und das Margarin. Es war erforderlich, bei dem Beginne unserer Versuche jede dieser Substanzen für sich mit der Säure zu behandeln, um das Studium ihrer Umwandlung in Elaïdin zu vereinfachen.

Wir bemühten uns zu diesem Zwecke Oleïn und Margarin völlig rein aus den Oelen darzustellen.

Es gelang uns nicht besser als Hrn. Chevreul, das Oleïn von den letzten Spuren von Margarin zu befreien, die es zurückhält, welches Verfahren wir auch anwenden mochten; aber wir haben uns überzeugt, dass es zwei verschiedene Arten von Oleïn giebt, von denen man die eine in den nicht trocknenden Oelen der süssen Mandeln, Oliven, Haselnüsse, in Menschenfett, Schweinefett u. s. w., die andere in den trocknenden Oelen, dem Leinöl, Nussöl, Mohnöl, Hanföl, in dem flüssigen Oele der Cocosbutter u. s. w. findet.

Diese beiden Oleïne haben in den Oelen immer das gleiche Margarin aufgelöst, denn wir haben aus beiden eine bei 60°

*) Boudet; s. Erdm. Journ. für technische und ökonomische Chemie. Bd. XVI, 313.

schmelzbare Margarinsäure erhalten. In dem flüssigen Theile des Menschenfettes hält das Oleïn ebenfalls Margarin aufgelöst, in dem des Schweinefettes kommt es zugleich mit Stearin vor.

Diese beiden Arten des Oleïns unterscheiden sich von einander durch ihre sehr verschiedene Auflöslichkeit in verschiedenen Mitteln; dadurch, dass das eine trocknend ist, das andre nicht; dass das eine flüssig bleibt, welche Menge von salpetriger Salpetersäure man auch darauf wirken lässt, während das andre dadurch in Elaïdin verwandelt wird; dadurch endlich, dass das erstere, welchen Ursprung es auch haben mag, stets weniger Wasserstoff enthält als das letztere. Ferner haben auch die Oleïnsäuren, welche die beiden Arten des Oleïns liefern, eine verschiedene Zusammensetzung, und die salpetrige Salpetersäure verwandelt das eine in Elaïdinsäure, das andre nicht.

Wenn nun auch unsere Versuche, das Oleïn rein zu erhalten, scheiterten, so sind wir doch glücklicher gewesen in Bezug auf das Margarin, das wir in dem Palmöle fanden.

Dieses Oel, welches nach Einigen von *Cocos butyracea*, nach Andern von *Avoira elaïs* stammt, hat uns zu mehreren unerwarteten Beobachtungen geführt.

Frisch besitzt es einen aromatischen Geruch, eine rothgelbe Farbe, butterartige Consistenz und schmilzt gegen 27°. Unser Zweck bei der Untersuchung desselben war die Aufsuchung des Margarins. Wir pressten es zunächst aus, um den flüssigen Theil davon abzusondern. Der feste Rückstand, mit siedendem Alkohol behandelt, trat an diesen ungefähr ⅓ seines Gewichtes einer sauren, in schwachem Kaliwasser löslichen Substanz ab, die aus Margarin und Oleïnsäure bestand

Der unlösliche Theil des Palmöls, von dem noch anhängenden Oleïn durch successives Auflösen in Aether und Auspressen befreit, zeigte uns die Eigenschaften eines vollkommen reinen Stoffes.

Diese Substanz löst sich in jedem Verhältnisse in warmem Aether auf und krystallisirt beim Erkalten der Lösung. Sie ist wenig löslich in Alkohol und gerinnt bei 50°. Die Alkalien verwandeln sie ausschliesslich in Margarinsäure, die bei 60° schmilzt, und in Glycerin. Sie ist das *Margarin*, welches man bis jetzt vergeblich darzustellen versucht hat.

Das Vorkommen der freien Margarin- und Oleïnsäure im frischen Palmöle in der Menge von ⅓ der Masse ist gewiss bemerkenswerth und wurde besonders interessant, als wir fanden, dass das Palmöl in dem Maasse, als es älter wurde, einen höheren Schmelzpunct annahm und dann eine grössere Menge fetter Säure enthielt, bis zu dem Puncte, dass von zwei untersuchten Proben die eine, bei 31° schmelzbar, die Hälfte ihres Gewichtes fetter Säure, die andre, bei 36° schmelzbar, aber ⅘ derselben enthielt.

Es war hiernach einleuchtend, dass das Palmöl freiwillig sauer werde. Was wurde dabei aus dem Glycerin? Wurde es zerstört oder blos, wie die Säure selbst, ausgeschieden? Bei Behandlung des frischen Palmöls mit Wasser, Filtration und Abdampfung der Flüssigkeit fanden wir, dass das Oel freies Glycerin enthalte. Dieses Glycerin war in beträchtlicher Menge in frischem Oele enthalten, in altem Oele dagegen fand es sich in geringer Menge und mit einer fetten Säure verbunden vor, die sich auf Kosten seiner Elemente gebildet zu haben schien und welche die Charaktere der sogenannten Fettsäure (*acide sébacique*) darbot.

Wir sind nicht im Stande, die Ursache dieser freiwilligen Verseifung des Palmöls mit Sicherheit anzugeben, obwohl wir mehrere Versuche zur Ermittelung derselben angestellt haben. Am wahrscheinlichsten ist uns, dass das Palmöl ein eigenthümliches Ferment enthalte, welches sich gegen die fetten Körper, wie die Hefe gegen den Zucker, oder wie das Emulsin gegen das Amygdalin verhalten muss.

Die Entdeckung des Glycerins im Palmöle hat uns eine alte Beobachtung von Guibourt über das Vorhandensein einer flüssigen zuckerartigen Substanz in dem Waschwasser der Galambutter (von *Bassia butyracea*) in's Gedächtniss zurückgerufen. Guibourt hatte diese Substanz als dem fetten Körper nicht angehörig betrachtet; wir haben alle Ursache zu glauben, dass sie nichts anderes als durch Veränderung der Fettsubstanz selbst entstandenes Glycerin sei.

Der günstige Erfolg unsrer Versuche über das Palmöl veranlasste uns, einige analoge Substanzen zu untersuchen.

Wir haben in dem festen Theile des Menschenfettes und der Muscatbutter dasselbe Margarin wie in dem Palmöle gefunden.

Das *Illipé-Oel* dagegen, von einem Baume aus der Familie der Sapoteen stammend, besteht aus einer gewissen Menge Stearin mit Oleïn verbunden, welches sich von letzterem durch Pressen und die Auflösung in Aether trennen lässt.

Das Cocosnussöl gab ein bemerkenswerthes und unerwartetes Resultat. Das feste Fett, welches es enthält, und dessen man sich in einigen Theilen von Afrika zur Fabrication von Kerzen bedient, ist nichts anderes als Elaïdin, das man bis jetzt nur durch Kunst hervorgebracht hatte.

Endlich haben wir in der Cacaobutter und in dem festen Theile des Olivenöles zwei Verbindungen aufgefunden, deren Entdeckung die Vorstellungen, welche man sich bis jetzt über die festen Theile gewisser Fettkörper machte, sehr vereinfacht. Man weiss seit langer Zeit, dass die festen Theile verschiedener fetter Oele, durch Auspressen und Behandlung mit Auflösungsmitteln von den flüssigen Theilen befreit, sehr verschiedene Schmelzpuncte zeigen. Dieser Umstand war um so schwieriger zu erklären, als die Verseifung alle diese Substanzen, welches Ursprungs sie auch sein mögen, in Glycerin und Stearinsäure oder Margarinsäure umwandelt. Mehrere Chemiker glauben, dass diese verschiedenen Schmelzpuncte von der Unzulänglichkeit der Reinigungsmethoden abhängen, während Andere verschiedene Varietäten von Stearin und Margarin in den Oelen annehmen.

Wir haben uns überzeugt, dass diese Ungleichheit in ihren Schmelzpuncten davon abhängt, dass die festen Theile wahre Verbindungen in bestimmten Proportionen zwischen Stearin oder Margarin und Oleïn darstellen, Verbindungen, welche immer bei unveränderlichen aber nothwendig verschiedenen Temperaturen schmelzen.

Die erste dieser Verbindungen haben wir in der Cacaobutter gefunden, die fast gänzlich aus einer krystallisirbaren bei 29° schmelzbaren Substanz besteht, in welcher das Stearin mit Oleïn verbunden ist, und welche durch die Verseifung in Oleïnsäure und Stearinsäure verwandelt wird.

Die zweite Verbindung lieferte uns das Olivenöl, dessen fester Theil bei 20° schmilzt und aus Oleïn und Margarin bestehend angesehen werden muss.

Wir beweisen die Existenz dieser Verbindungen durch

die Unveränderlichkeit ihrer Schmelzpuncte, durch ihre Elementarzusammensetzung, durch den wichtigen Umstand, dass das saure Product ihrer Verseifung genau dieselbe Schmelzbarkeit zeigt als ein künstliches Gemenge von Oleïn- und Margarinsäure oder Stearinsäure in denselben Verhältnissen verbunden, endlich durch die Unmöglichkeit, irgend etwas Heterogenes durch Auflösungsmittel daraus abzuscheiden.

Wir müssen hier hervorheben, wie wichtig uns die Anwendung dieser Methode der unmittelbaren Analyse war, die man Chevreul verdankt; ohne dieselbe würde es uns unmöglich gewesen sein, zu einer bestimmten Darlegung der erwähnten festen Verbindungen zu gelangen.

Man sieht, dass die Kenntniss dieser Verbindungen die von mehreren Chemikern angenommenen Varietäten des Stearins und Margarins verschwinden lässt.

Man darf auch annehmen, dass sie nicht die einzigen ihrer Art sind und dass das Oleïn sich in mehreren Verhältnissen mit dem Stearin, dem Margarin und vielleicht auch mit dem Elaïdin verbinden könne.

Wir haben angegeben, dass die salpetrige Salpetersäure Oleïn und Margarin, wie sie in den Oelen, die dadurch fest werden, enthalten sind, zugleich in Elaïdin umwandelt und dass überdiess noch die Oleïnsäure und die Margarinsäure, welche sich durch die Verseifung der nämlichen Oele erzeugen, dadurch in Elaïdinsäure verwandelt werden.

Unterwirft man indessen jeden der beiden Bestandtheile einzeln oder auch die bestimmten Verbindungen derselben der Wirkung der salpetrigen Salpetersäure, so findet man, dass das Resultat nicht immer dem entspricht, was man erwarten sollte.

Das reine so wie das mit Oleïn verbundene Stearin, wie es sich in der Cacaobutter findet, wird durch die salpetrige Salpetersäure nicht verändert; eben so verhält es sich mit der Stearinsäure, welche Menge von Säure und welche Temperatur man immer anwenden mag. Während das mit Oleïn verbundene und in Olivenöl aufgelöste Margarin und die in Oleïnsäure aufgelöste Margarinsäure, wie sie das saure Product der Verseifung dieses Oeles liefert, sich leicht in Elaïdin und Elaïdinsäure umwandeln, werden dasselbe Margarin und die Margarinsäure im reinen Zustande durch die salpetrige Säure

gar nicht verändert und erscheinen mit allen ihren Eigenschaften wieder, nachdem man sie der Wirkung derselben, selbst mit Hülfe der Wärme, ausgesetzt hat.

Die Verbindung des Oleïns mit Margarin, welche wir aus dem Olivenöle erhalten haben, verhält sich mit der Säure so, dass das darin enthaltene Oleïn sich in Elaïdin verwandelt, während das Margarin unangegriffen bleibt. Das Product nimmt daher einen Schmelzpunct an, der zwischen dem des Elaïdins und des Margarins liegt, und das saure Fett, welches man daraus durch Verseifung erhält, kann mittelst Alkohol leicht in Margarinsäure, die bei 60° schmilzt und zuerst krystallisirt, und in Elaïdinsäure, die bei 45° schmilzt und in der Mutterlauge bleibt, getrennt werden.

Dagegen verwandeln sich in allen Fällen das Oleïn und die Oleïnsäure der nicht trocknenden Oele, des Menschenfettes, des Schweinefettes in Elaïdin und in Elaïdinsäure.

Wenn man andrerseits reines Elaïdin, mag es aus festgewordenem Oele herrühren oder direct aus Cocosöl erhalten sein, mit einem grossen Ueberschusse von salpetriger Salpetersäure mischt, so wird es schnell flüssig und erleidet eine neue Veränderung, die gleichzeitig das Glycerin und die Elaïdinsäure, aus denen man es zusammengesetzt betrachten kann, trifft. Letztere wird durch eine neue Säure ersetzt, die mehr Sauerstoff enthält, und nicht mit Glycerin, das zerstört wurde, sondern mit Ammoniak oder seinen Elementen verbunden ist.

Dieses Ammoniak befindet sich in der neuen Verbindung nicht unter derselben Gestalt, wie in den Ammoniaksalzen. Es wird daraus nicht durch Säuren abgeschieden und es entwickelt sich nur langsam unter dem Einflusse der Alkalien. Mit einem Worte, es ist eine neue neutrale Fettsubstanz, in welcher das Ammoniak dieselbe Rolle zu spielen scheint wie das Glycerin im Margarin oder Stearin.

In einer nächsten Abhandlung werden wir die analytischen Resultate angeben, auf welche sich die angegebenen Thatsachen gründen.

XXVII.
Ueber die Zusammensetzung des Pflanzenschleims.

Von
G. J. MULDER.

(Bullet d. siences physiques en Néerlande. 1838. 35).

In einer Abhandlung über die pektische Säure und das Pektin *) habe ich die Identität dieser beiden Körper dargethan und, auf eine grosse Anzahl von Versuchen gestützt, ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_{12} H_{16} O_{10}$ ausgedrückt. Das Vermögen der Alkalien, das Pektin in pektische Säure umzuwandeln, und das allgemeine Vorkommen des Pektins in den Pflanzen haben mich veranlasst, einige Untersuchungen über andere, dem Pektin sowohl als der pektischen Säure analoge Körper anzustellen.

Gallerte des Sphaerococcus crispus (Caragheen).

Diese Pflanze besteht fast ganz aus einer schleimigen Substanz, wenn sie mit Wasser gekocht wird; die Abkochung bildet aber nach dem Erkalten eine Gallerte, wie der pektischsaure Kalk. Herberger hat darin 79,1 p.C. dieser Substanz und 9,5 einer andern gefunden, die er Schleim nennt, die aber wahrscheinlich von der ersteren nicht verschieden ist (*Berzelius's Lehrbuch 7, 468*).

Um diese schleimige Substanz so rein als möglich zu erhalten, liess ich das sogenannte Caragheenmoos 48 Stunden mit kaltem Wasser digeriren, kochte es dann mit destillirtem Wasser und goss die erste Abkochung weg. In die zweite Abkochung tröpfelte ich eine Auflösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd, während ein Theil zur Trockne abgeraucht und bei 120° getrocknet wurde. Das Moos hatte sich nur zum kleinen Theile in Wasser gelöst. 0,312 des letzteren gaben 0,068 Asche oder 21,8 p.C.

2,133 der bei 120° getrockneten Bleiverbindung gaben 1,478 Bleioxyd, das mit Chlorblei und schwefelsaurem Bleioxyd gemengt war. Man kann daher aus dieser Bleiverbindung kein zuverlässiges Atomgewicht für die organische Substanz ableiten. Doch konnte dieses Bleisalz zur Bestim-

*) D. Journ. Bd. 14, 277.

mung der Elemente der Substanz durch Verbrennung mit Kupferoxyd dienen.

2,294, enthaltend 0,704 organischer Substanz, gaben 1,150 Kohlensäure und 0,309 Wasser.

Kohlenstoff	45,17
Wasserstoff	4,88
Sauerstoff	49,95.

Die gallertartige Substanz der *Ulva crispa* ist demnach pektische Säure oder vielmehr ein pektischsaures Salz, und die kleinen Verschiedenheiten, welche sie von diesen zeigt, wenn sie sorgfältig bereitet sind, rühren von den Salzen her, die man in grosser Menge in der durch das Auskochen der Pflanze erhaltenen Substanz findet.

Quitten- und Leinsamen-Schleim.

Um den Schleim so rein als möglich zu erhalten, wusch ich die Samen und liess sie 48 Stunden lang in kaltem Wasser weichen. Der Schleim wurde, ohne zu pressen, durch eine Leinwand abgeschieden und mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der flockige Niederschlag wurde unter einer Glocke gewaschen und bei 120° getrocknet.

1,219 der Quittenschleimverbindung gaben 0,685 Bleioxyd und Blei, in welchem 0,263 Blei. Hieraus folgt:

Bleioxyd	0,705	57,83
Schleim	0,514	42,17
	1,219	100,00

und das Atomgewicht ergiebt sich zu 1017 × 2 = 2034.

1) 0,897, in welchen 0,378 Schleim, gaben 0,621 Kohlensäure und 0,174 Wasser.

2) 1,275, in welchen 0,538 Schleim, gaben 0,890 Kohlensäure und 0,253 Wasser.

In 100 Theilen:

	1.	2.
Kohlenstoff	45,43	45,93
Wasserstoff	5,12	5,23
Sauerstoff	49,45	48,84.

Der Schleim hat demnach die nämliche Zusammensetzung wie das Pektin und die pektische Säure.

Der Leinsamenschleim ist weniger rein als der Quittenschleim, obwohl er ebenfalls keine Spur von Stickstoff enthält, wenn man ihn kalt und ohne Auspressen bereitet.

Guérin giebt an, der Leinsamenschleim bestehe aus:

Kohlenstoff	44,75
Wasserstoff	5,56
Stickstoff	1,01
Sauerstoff	48,68.

Diess weicht nicht sehr von der Zusammensetzung des Pektins und des Quittenschleims ab, natürlich den Stickstoff ausgenommen, der nur zufällig ist.

1,203 der Bleiverbindung des Leinsamenschleims gaben 0,706 Bleioxyd und Blei, in welchen 0,168 Blei.

Bleioxyd	0,719	59,77
Schleim	0,414	40,23
	1,133	100,00.

Das Atomgewicht ist hiernach 939 × 2 = 1878.

Schleim der Althäwurzel, der Schwarzwurzel (Symphytum off.) und des Salep.

Ich bereitete eine Abkochung der beiden ersteren mit destillirtem Wasser, filtrirte und kochte sie mit gereinigter thierischer Kohle. Die schleimige Flüssigkeit der Althäwurzel war klar und farblos. Sie wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag gewaschen und bei 120° getrocknet.

1,592 desselben gaben verbrannt 1,169 Rückstand mit 0,405 Blei.

Bleioxyd	1,200	75,4
Schleim	0,392	24,6
	1,592	100,0.

Hiernach ist das Atomgewicht 455,54 × 4 = 1822.

1,475, in welchen 0,363 Schleim, gaben 0,604 Kohlensäure und 0,162 Wasser.

Kohlenstoff	46,00
Wasserstoff	4,96
Sauerstoff	49,04.

Der Althäschleim ist demnach derselbe organische Körper wie der Quitten- und Leinsamenschleim, aber enthält doppelt so viel alkalische Basis in der Pflanze.

Der Schleim der Schwarzwurzel kann nicht so rein als der vorhergehende erhalten werden. 1,075 eines auf dieselbe Weise bereiteten Bleisalzes gaben 0,649 Bleioxyd und Blei mit

0,378 Blei. Diess giebt Bleioxyd 63,03, Schleim 36,98 p.C. Ich hielt es nicht für nöthig, eine Analyse damit zu machen.

Die Salepwurzel, mit kaltem Wasser übergossen, gab einen Schleim, den ich in Wasser zerrührte und dann abgoss. Die klare Flüssigkeit wird von basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt. 0,944 des Niederschlages gaben:

Bleioxyd	0,524	55,51
Schleim	0,420	44,49
	0,944	100,00.

Hieraus ergiebt sich das Atomgewicht des Schleimes zu $1118 \times 2 = 2236$.

Es ist demnach ausser Zweifel, dass der Pflanzenschleim sich nicht vom Pektin unterscheidet. Die Eigenschaft des Pektins mit den Metalloxyden Gallerten zu bilden, wenn es mit Kali gekocht worden ist, besitzt auch der Pflanzenschleim. Kocht man eine Salepauflösung mit einer schwachen Kalilauge, so erhält man nach dem Erkalten ein schönes Gelée, aber noch schöner wird es, wenn man vor dem Sieden mit Kali etwas Chlorcalcium hinzusetzt. Es verbindet sich dann das Chlor mit dem Kalium und der Kalk mit dem Pektin, wodurch ein schönes Kalkpektat nach dem Erkalten entsteht.

Das Pektin ist also nur Pflanzenschleim. Das Vorkommen des Pektins im Pflanzenreiche ist demnach so allgemein als das des Schleims, und die Caragheengallerte zeigt, dass man nicht immer nöthig hat, den Schleim mit Alkali zu kochen, um ein schönes pektischsaures Salz zu erhalten. Diese Gallerte hält die Mitte zwischen Schleim und pektischer Säure (saurem pektischsaurem Kalk). Uebrigens zeigen hauswirthschaftliche Erfahrungen und das Verfahren der Conditoren, dass ein blosses Aufkochen des Schleims (Pektins) mit Zucker hinreicht, um vortreffliche Gelées zu geben.

Ein starkes Alkali ist demnach nicht wesentlich. Aber durch das Alkali, z. B. durch Aetzkali, verwandelt man die Kalksalze der Pflanzen in Kalisalze, während der Schleim sich mit dem Kalk verbindet, um pektische Säure zu bilden, die nach meinen früheren Erfahrungen ein saures Kalkpektat ist.

Man kann das Wort Pektin ganz aus der Wissenschaft entfernen und es mit Schleim vertauschen. Behält man den Namen *pektische Säure* bei, so muss man den Namen Schleim

verwerfen, denn alle drei sind derselbe Körper, sie haben dieselbe Zusammensetzung, dasselbe Atomgewicht und dieselben Eigenschaften. Die pektischsauren Salze könnte man *Mucilaginate* nennen.

Traganth.

Man könnte mir einwerfen, dass das Bassoragummi und der Traganth den Schleim vielleicht in einer vollkommneren Reinheit enthalte als die angeführten Substanzen, und dass die gemachten Schlüsse nicht eher als richtig angenommen werden können, als bis wir genau die Zusammensetzung dieser sogenannten Gummiarten kennen, die fast ausschliesslich aus Pflanzenschleim bestehen. In der That machen sie keine Ausnahme. Guérin hat Resultate erhalten, welche ganz von den meinigen abweichen.

Guérin unterscheidet im Traganth arabisches Gummi (Arabin) und Bassorin. Meine Analyse hat diess nicht bestätigt. Unmöglich konnte Guérin das Arabin vom Bassorin durch einen 20 Stunden lang auf das in einem Siebe befindliche Gummi geleiteten Wasserstrahl trennen, denn wenn wirklich Arabin und Bassorin vorhanden sind, so geht der grösste Theil des letzteren durch das Sieb. Selbst der Schleim geht vollständig durch Fliesspapier.

Um den Traganth unter diesem Gesichtspuncte zu untersuchen, liess ich unzerkleinerten Traganth 24 Stunden lang in reinem Wasser bei 10—15° digeriren. Die klare Flüssigkeit wurde abgegossen und die Digestion mit derselben Menge noch zweimal wiederholt. Die drei Flüssigkeiten wurden mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt. Andererseits liess ich dieses Gummi gepulvert in Wasser von gleicher Temperatur digeriren. Als das Ganze durch Leinwand filtrirt wurde, blieb nur sehr wenig unzerkleinerter Substanz zurück, die ich wegwarf, weil sie Stärke und andere Beimengungen enthielt. Die vierte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak gemengt und mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt. Die wohl gewaschenen Niederschläge wurden bei 120° C. getrocknet. Die drei oben genannten Flüssigkeiten müssen Arabin mit mehr oder weniger Bassorin enthalten, während die vierte nach Guérin das Arabin und Bassorin fast in dem Verhältnisse von 53 : 33 enthalten muss.

Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

1) 0,936 gaben 0,468 Bleioxyd und Blei mit 0,400 Blei. Diess giebt für das Atomgewicht der Substanz 1221 × $1\frac{1}{2}$ = 1831. Das essigsaure Bleioxyd war im Ueberschuss angewandt worden. 0,155 eines anderen Bleisalzes, durch Eintröpfeln von basisch-essigsaurem Bleioxyd erhalten, wobei das Gummi im Ueberschuss blieb, gaben 0,063 Bleioxyd und Blei mit 0,053 Blei; diess giebt das Atomgewicht 1833.

1,050 von 1), in welchen 0,490 organische Substanz, gaben 0,800 Kohlensäure und 0,236 Wasser.

Kohlenstoff	45,14
Wasserstoff	5,35
Sauerstoff	49,51.

Man sieht also, dass das Bleisalz nur Schleim enthält von derselben Zusammensetzung und demselben Atomgewichte wie der schon mehrmals angegebene. In diesem ersten kalten Aufgusse hätte sich aber Arabin finden müssen, wenn solches wirklich darin enthalten wäre.

2) 0,539 gaben 0,197 Bleioxyd und Blei, welche 0,161 Blei enthielten. Atomgewicht: 2202.

1,072, in welchen 0,656 organische Substanz, gaben 1,070 Kohlensäure und 0,301 Wasser.

Kohlenstoff	45,10
Wasserstoff	5,10
Sauerstoff	49,80.

3) 0,423 gaben 0,194 Bleioxyd und Blei, worin 0,102 Blei. Atomgewicht: 1526. Das Bleisalz war zur Fällung in einem kleinen Ueberschusse angewendet worden und das Mucilaginat war ein Gemenge eines neutralen Salzes mit einem basischen (*uni-basique*) in dem Verhältnisse von 1 : 1.

0,668, in welchen 0,350 Substanz, gaben 0,567 Kohlensäure und 0,167 Wasser.

Kohlenstoff	44,80
Wasserstoff	5,30
Sauerstoff	49,90.

Wir haben also in allen drei Aufgüssen nur Schleim.

4) 2,057 eines Bleisalzes, das durch neutrales essigsaures Bleioxyd aus einem mit Ammoniak versetzten Gemenge fast aller Theile des Traganths gefällt worden war, gaben 1,198 Bleioxyd und Blei, in welchen 0,570 Blei. Atomgewicht 915 × 2 = 1830.

1,406, in welchen 0,557 Substanz, gaben 0,902 Kohlen-
ure und 0,261 Wasser.

Kohlenstoff	44,78
Wasserstoff	5,21
Sauerstoff	50,01.

Ich glaube aus diesen Versuchen schliessen zu können, dass
er wesentliche Theil des Traganths Schleim ist und dass sich
ein Arabin darin findet. (Aus *Natuur- en Scheikundig Ar-
hief 1837. No. 4.*)

XXVIII.

Ueber das Inulin und die Moosstärke.

Von

G. J. MULDER.

(*Bullet. de Néerlande. 1838. 40.*)

Mehrere Chemiker haben das Inulin und das Stärkmehl des
ländischen Mooses als Modificationen des gewöhnlichen Stärk-
ehles betrachtet. Diese Substanzen stimmen in mehreren we-
entlichen Puncten überein, unterscheiden sich aber durch einige
Eigenschaften. Ich habe sie analysirt und gleiche procentische
Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht wie bei der ge-
wöhnlichen Stärke gefunden.

Es wird nicht überflüssig sein, hier einige Thatsachen an-
zuführen, die sich auf das gewöhnliche Stärkmehl beziehen,
ine Substanz, die nicht weniger merkwürdig ist wegen der
Streitigkeiten über ihre Form und Zusammensetzung, als wegen
hrer nützlichen Anwendungen. Payen hat nämlich bekannt
gemacht, dass die Art, wie dasselbe getrocknet wird, einen
merklichen Einfluss auf seine Zusammensetzung in Hundertthei-
en ausübt, so dass man $\frac{1}{2}$ p.C. Kohlenstoff mehr erhält als die
Formel giebt. Noch merkwürdiger ist, dass das Stärkmehl, mit
Bleioxyd verbunden, noch 1 At. Wasser verliert *).

Ich trocknete Kartoffelstärke, die ich selbst bereitet und
blos mit kaltem destillirten Wasser gereinigt hatte, bei 140°.

0,623 gaben 1,002 Kohlensäure, 0,352 Wasser.

		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	44,47	12	44,92
Wasserstoff	6,28	20	6,11
Sauerstoff	49,25	10	48,97.

*) S. d. J. Bd. 14. 65.

Diess sind die nämlichen Resultate, welche Berzelius e
hielt, der das Stärkmehl bei 100° trocknete.

3,101 Stärkmehl, einige Stunden bei 100° getrocknet, wu
den nochmals bei 180° getrocknet, ohne die geringste Spur v
Wasser zu verlieren. Bei 186° bemerkte ich im Halse der kl
nen Retorte einige klare Tröpfchen. Diese Tröpfchen verschwa
den bei Annäherung einer Spiritusflamme und hinterliessen Koh
während sie zugleich Gas entwickelten. Diess war demna
das unter andern von Payen erkannte Oel der Kartoffelstärk
Ich beendigte die Austrocknung bei 195°. Nach dem Erkalt
gewogen, hatte das Stärkmehl 5 Milligrammen verloren. I
schliesse aus diesen Versuchen, dass das Stärkmehl bei 10
vollkommen trocken ist. Man weiss übrigens, dass es nic
schnell getrocknet werden kann.

1,870 Stärkmehl, in der gewöhnlichen Temperatur, l
130° getrocknet, wogen 1,467. Der Verlust ist demnach w
geringer als Guérin bei seinen letzten Analysen gefund
hat, bei welchen er eine ganz andere Ansicht über die Z
sammensetzung des Stärkmehls aufstellt, als bisher die vorzü
lichsten Chemiker hegten.

Ich mengte die 1,467 Gr. mit kaltem Wasser und erhit
dann, um einen Kleister zu bilden. Ich fügte diesem soda
3,114 bei 130° getrocknetes Bleioxyd hinzu, mengte das Gan
sehr innig, brachte es zum Sieden und trocknete es erst
Wasserbade, dann bei 140° im luftleeren Raume und nachh
bei 180° im trockenen luftleeren Raume. Dabei wurden fo
gende Resultate erhalten:

		Vor d. Versuche.	Nach d. Versuche.
Stärkmehl	1,467	4,581	4,579.
Bleioxyd	3,114		

Ich folgere daraus, dass das Stärkmehl kein gebunden
Wasser enthält und dass die Formel noch $C_{12} H_{20} O_{10}$ ist.

Das *Inulin* wurde durch Auskochen der Wurzel von *Inu*
Helenium und *Leontodon Taraxacum* erhalten. Das beim Er
kalten abgesetzte Inulin wurde wiederholt auf dieselbe Wei
behandelt, bis es eine vollkommene Weisse zeigte. Es wur
wie die folgenden Substanzen bei 120° getrocknet.

1) 0,608 Inulin von *Taraxacum* gaben 0,984 Kohlensäu
und 0,339 Wasser.

2) 0,358 Inulin von *Inula* gaben 0,575 Kohlensäure und 0,200 Wasser.

	1.	2.
Kohlenstoff	44,75	45,04
Wasserstoff	6,20	6,28
Sauerstoff	49,05	48,68.

1,155 Gr., einem Strome von trocknem Ammoniakgas ausgesetzt, absorbirten 0,038. Das aus dieser Verbindung abgeleitete Atomgewicht ist $6519 \times \frac{1}{3} = 2173$.

Wird Inulin einige Minuten lang mit Bleioxyd gekocht, so erhält man eine klare Auflösung, die beim Abdampfen weisse Flocken absetzt. Nach dem Abdampfen, Trocknen und Verbrennen lieferten 0,748 der Verbindung 0,200 Bleioxyd. Das Atomgewicht des Inulins, welches sich hieraus ergiebt, ist $3815{,}9 \times \frac{1}{2} = 1908$. Setzt man das Sieden mit Bleioxyd eine halbe Stunde lang fort, so wird das Inulin zersetzt. Ich habe die Veränderungen, welche es erleidet, nicht untersucht.

Die *Stärke des isländischen Mooses* wurde nach Guérin's Methode bereitet.

1) 0,872 gaben 1,410 Kohlensäure und 0,491 Wasser.
2) 0,703 - 1,148 - - 0,400 -

	1.	2.	Guérin.
Kohlenstoff	44,71	45,15	39,33
Wasserstoff	6,26	6,30	7,24
Sauerstoff	49,03	48,55	53,43.

Man sieht also, dass die Moosstärke ebenfalls die Zusammensetzung der gewöhnlichen Stärke hat *).

In eine heisse Auflösung der Moosstärke wurde eine Auflösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd eingetröpfelt und der Niederschlag gewaschen und getrocknet. 0,304 gaben 0,168 Bleioxyd. Das Atomgewicht der Moosstärke ist 1129. Auf dieselbe Weise erhielt ich eine Bleiverbindung des gewöhnlichen Stärkmehls, welche 1053 gab. Die Moosstärke hat also ebenfalls das Doppelte des gefundenen Gewichts, nämlich 2042,040. 0,715 Moosstärke, einem trocknen Ammoniakstrome ausgesetzt, nahmen um 0,019 zu. Das aus dieser Verbindung abgeleitete Atomgewicht ist $8071 \times \frac{1}{4} = 2018$. Bei 100° entwickelte sich alles Ammoniak eben so wie das der Inulinverbindung.

*) Ich finde in Berzelius's Lehrbuch Bd. 7, dass Payen dieselben Resultate wie ich gefunden hat.

Es ergiebt sich aus dieser Untersuchung, dass die Aerzte die Gallerte von *Sphaerococcus crispus* (Caragheen) keinesweges statt der von Bitterstoff befreiten Gallerte des isländischen Mooses benutzen können, da erstere *) ein pektischsaures Salz, letztere eine Stärkeauflösung, ein Kleister, ist.

Bekanntlich färbt sich eine Abkochung des isländischen Mooses mit Jod grün, während sich die reine Moosstärke nur gelb färbt. Das Moos enthält eine kleine Menge gewöhnliches Stärkmehl, das durch das Jod blau gefärbt wird. Wäscht man die durch Alkohol gefällte Moosstärke mit Wasser, so geht das gewöhnliche Stärkmehl durch das Filter. Die gelbe Farbe, welche das Stärkmehl mit Jod giebt, gemengt mit dem Blau des gewöhnlichen Stärkmehls, ist die Ursache, dass die Farbe der Abkochung grün erscheint. Lässt man eine solche grüne Flüssigkeit in einem offenen Gefässe stehen, so setzt sich nach 24 Stunden die Moosstärke zu Boden, und darüber steht eine blaue klare Flüssigkeit. Inulin und Kartoffelstärke, mit einander gemengt, werden durch Jod grün, während man das Ganze umrührt. Man muss daher im isländischen Moose das Moosstärkmehl und das gewöhnliche Stärkmehl, welches sich in kleiner Menge darin findet, unterscheiden. (Aus dem *Natuur- en Scheikundig Archief 1837. No. 4.*)

XXIX.

Ueber die Zusammensetzung des Salicins und des Phloridzins.

Von

O. L. ERDMANN und R. F. MARCHAND.

1. Salicin.

Die Angaben von Piria über die Zusammensetzung des Salicins **) stimmen mit den früher von J. Gay-Lussac erhaltenen Zahlen, besonders was den Wasserstoffgehalt betrifft, nicht ganz überein. Wir fanden uns deshalb veranlasst, selbst einige Versuche über diesen Gegenstand anzustellen.

*) Siehe die vorhergehende Abhandlung.

**) S. d. J. Bd. 13. 501.

J. Gay-Lussac *) erhielt bei einer unter der Aufsicht on Liebig angestellten Analyse folgende Zusammensetzung es Salicins:

Kohlenstoff	55,49
Wasserstoff	6,38
Sauerstoff	38,13.

Er drückt dieselbe durch die Formel $C_4 H_5 O_2$ aus, welche iber dem gefundenen Resultate eben so wenig entspricht als ie daraus von Laurent berechnete Formel $C_7 H_{10} O_4$, wie ich aus folgender Uebersicht ergiebt:

	Gefunden v. Gay-Lussac.	Berechnet nach $C_4 H_5 O_2$.	Berechnet nach $C_7 H_{10} O_4$.
C	55,49	56,94	53,64
H	6,38	5,81	6,26
O	38,13	37,25	40,10.

Piria giebt für die Zusammensetzung weniger einfache Formeln, nämlich $C_{42} H_{24} O_9$ für das wasserfreie, und $C_{42} H_{24} O_9 + 2H_2 O$ für das wasserhaltige oder nach Berzelius'-schen Atomgewichten **):

$C_{21} H_{24} O_9$ für das wasserfreie, und
$C_{21} H_{28} O_{11}$ für das krystallisirte Salicin.

Letztere Formel aber giebt in 100 Theilen:

C	55,042
H	6,066
O	38,892.

Wir haben mehrere Analysen von krystallisirtem Salicin gemacht, das wir theils selbst bereitet, theils aus guter Quelle rhalten hatten und das alle Kennzeichen der Reinheit besass. ie Verbrennung geschah im Liebig'schen Apparate, theils it Kupferoxyd, theils mit chromsaurem Bleioxyd. Bei den Anasen 2 — 5 war der Kork in der Verbrennungsröhre mit Blei berzogen ***). Die Austrocknung der Substanz war theils im

*) *Ann. d. Chim. 48, 111.*

**) Die Bemerkung Bd. 13, p. 501 über die sehr grosse Differenz wischen den von Gay-Lussac und Piria erhaltenen Resultaten nd über das von Piria gebrauchte Kohlenstoffatom bedarf einer erichtigung. Es war dort vorausgesetzt, dass sich Gay-Lussac er französischen Atomgewichte bedient habe, was nicht der Fall it. Herr Piria dagegen bedient sich der französischen Atomgeichte, es findet also keine solche Differenz statt als dort angeeben.

***) Siehe d. J. 13. 513.

luftleeren Raume über Schwefelsäure, theils in einem Strome 100° warmer Luft erfolgt.

1) 544 Gr., mit Kupferoxyd verbrannt, gaben:
1,0765 Kohlensäure = 0,2965 C.
0,3130 Wasser = 0,0347 H.

2) 0,706 Gr., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt:
1,401 Kohlensäure = 0,3874 C.
0,403 Wasser = 0,0447 H.

3) 0,941 Gr. mit Kupferoxyd:
1,875 Kohlensäure = 0,5184 C.
0,537 Wasser = 0,0595 H.

4) 0,512 Gr. mit Kupferoxyd:
1,0165 Kohlensäure = 0,2809 C.
0,293 Wasser = 0,0324 H.

5) 0,421 Gr. mit Kupferoxyd:
0,8345 Kohlensäure = 0,2306 C.
0,2415 Wasser = 0,02682 H.

Diese Zahlen geben, auf 100 Th. berechnet, folgende Zusammensetzung des krystallisirten Salicins:

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel.
C	54,71	54,87	55,09	54,88	54,81	54,87
H	6,39	6,33	6,32	6,35	6,37	6,36
O	38,90	38,80	38,59	38,77	38,82	38,77.

Diese Resultate stimmen, wie man sieht, sehr nahe mit den von Gay-Lussac erhaltenen überein, sind aber doch noch weniger mit der von diesem Chemiker aufgestellten Formel vereinbar als sein eignes Resultat, indem sie durchgängig einen geringeren Kohlenstoffgehalt geben als die Formel fordert. Wir haben nur einmal einen 55 p.C. merklich übersteigenden Kohlenstoffgehalt erhalten. Eine Verbrennung gab nämlich 55,32 C. und 6,37 H. Wir haben dieselbe aber verworfen, weil es versäumt worden war, die abgebrochene Spitze der Verbrennungsröhre beim Durchziehen der Luft gehörig gegen den Zutritt von Kohlensäure aus dem Verbrennungsofen zu schützen. Dass aber bei unsern Analysen Kohlenstoff unverbrannt geblieben sein sollte, ist sehr unwahrscheinlich, da das Salicin zu den am allerleichtesten zu verbrennenden Substanzen gehört. Die Kohlensäureentwickelung ging bei sämmtlichen Versuchen sehr regelmässig und hörte am Schlusse der Verbrennung immer plötzlich auf.

Einige Versuche, das Atomgewicht des Salicins mittelst es von den französischen Chemikern angewandten ammoniakaschen essigsauren Bleioxydes zu bestimmen, gaben kein irgend efriedigendes Resultat. Es wurden dabei Bleioxydverbindungen halten, die auf ein Atomgewicht von 802 — 812 führten; als ber die eine dieser Bleiverbindungen mit chromsaurem Bleioxyd erbrannt wurde, lieferten 0,895 Gr. derselben = 0,328 Salicin

0,632 Kohlensäure
0,164 Wasser.
= C 53,3 p.C.
H 5,55 p.C.

In einem anderen Versuche gaben:

1,357 Gr. des Salicinats = 0,499,3 Salicin,

it Kupferoxyd verbrannt:

0,972 Kohlensäure
0,245 Wasser
= C 53,7 p. C.
H 5,4 p. C.

Diese Zahlen zeigen, dass das Präparat keine reine Verndung war, vielleicht hielt sie Essigsäure zurück, obwohl die egenwart derselben sich beim Behandeln mit Schwefelsäure cht nachweisen liess.

Die Zusammensetzung der Salicins lässt sich durch keine nfache Formel ausdrücken. Folgende Formeln kommen dem efundenen Resultate am nächsten:

	C.	H.	O.
$C_{37}\ H_{52}\ O_{20}$ =	54,88	6,30	38,82
$C_{15}\ H_{21}\ O_{8}$ =	55,18	6,31	38,51
$C_{24}\ H_{34}\ O_{13}$ =	54,81	6,35	38,84.

Ohne das Atomgewicht der Substanz zu kennen, ist es ber unmöglich, sich für eine derselben zu entscheiden.

2) *Phloridzin.*

Das von de Koninck entdeckte Phloridzin ist schon mehrals mit sehr ungleichen Resultaten analysirt worden.

De Koninck fand darin:

C	50,90	51,19
H	5,56	5,77
O	43,52	43,04.

Er berechnet hieraus die Formel: $C_{14}\ H_{18}\ O_{9}$, welche in 00 Th. giebt:

51,39
5,39
43,22.

Petersen erhielt ein ganz abweichendes Resultat, das um so merkwürdiger war, als es zu beweisen schien, dass das Phloridzin mit dem Salicin isomerisch sei; wirklich nähern sich die von ihm erhaltenen Zahlen sehr der von Gay-Lussac für das Salicin angenommenen Formel $C_4 H_5 O_2$, wie folgende Vergleichung zeigt:

	Gefunden.	Berechnet.
C	56,955	56,942
H	5,826	5,810
O	37,219	37,248.

Dass die Uebereinstimmung indessen nicht wirklich besteht, ergiebt sich aus dem beim Salicin Angeführten.

Endlich hat der eine von uns vor zwei Jahren im Laboratorio des Hrn. Prof. Liebig zwei Analysen angestellt, die ein von dem durch Petersen erhaltenen nur wenig abweichendes Resultat gaben, aus welchem die Formel $C_{15} H_{18} O_7$ berechnet wurde *).

Die Analysen gaben in Mittel:

	Gefunden.	Berechnet.
C	57,67	58,53
H	5,89	5,73
O	36,44	35,74.

Da diese Analysen nur mit sehr kleinen Mengen angestellt worden waren, und das gefundene Resultat nicht ganz mit der Formel übereinstimmt, so hielten wir es nicht für überflüssig, das Phloridzin nochmals im Vergleich mit dem Salicin zu analysiren.

Das zur Analyse bestimmte Phloridzin wurde mehrmals aus wässriger so wie aus weingeistiger Lösung umkrystallisirt und dadurch mit allen Kennzeichen der höchsten Reinheit erhalten. 0,572 Gr. der vollkommen farblosen lufttrocknen Krystalle verloren bei 100° im luftleeren Raume 0,039 Wasser, wobei sie zugleich eine anfangende Schmelzung, aber ohne Zeichen einer Zersetzung, erlitten. 0,511 Gr. der getrockneten Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:

0,258 Wasser = 0,02865 H.
1,055 Kohlensäure = 0,2917 C.

Diess giebt für 100 Th.:

*) Siehe d. J. Bd. 8. 100.

C	57,084
H	5,606
O	37,310.
	100,000.

Wir haben alle Ursache, dieses Resultat für zuverlässig zu halten. Es stimmt am besten mit der Formel

$$C_{14}\ H_{17}\ O_7$$

überein, die auch auf die frühern Analysen so wie die von Petersen ziemlich gut passt, wie folgende Vergleichung zeigt:

	Petersen.	Erdmann.	E. u. M.	Berechn.
C	56,95	57,67	57,08	57,04
H	5,82	5,89	5,61	5,68
O	37,22	36,44	37,31	37,28.

Ein zuverlässiges Atomgewicht zu bestimmen, gelang uns nicht.

XXX.

Ueber ein aus dem Zimmtöle erhaltenes Oel (C_1 H_1).

Von

G. J. MULDER.

(*Bullet. d. sc. phys. etc. Néerlande 1838. 72.*)

In Pogg. *Ann. von 1837* *) habe ich einige Analysen von Zimmt- und Cassiaöl bekannt gemacht, welche mich bestimmten, diese Oele als Verbindungen von 1 Atom Benzoyl + $C_6\ H_{12}$ = $C_{20}H_{22}O_2$ zu betrachten. Durch Aetzkali werden sie in in Benzoësäure verwandelt, was mit der angegebenen Betrachtungsweise übereinstimmt.

Lässt man die Dämpfe von Zimmt- oder Cassiaöl durch eine bis zum Hellrothglühen erhitzte Röhre gehen und sammelt die flüchtigen Producte in einer mit einer Frostmischung umgebenen Eprouvette und die Gase über Quecksilber auf, so bemerkt man eine Zersetzung des Oeles in 3 verschiedene Theile. Es setzt sich Kohle an der glühenden Röhre ab, während die brennbaren Gase entweichen und eine braungefärbte Flüssigkeit sich in der Eprouvette condensirt.

Die Gase enthalten keine Spur von Kohlensäure, sondern bestehen aus Kohlenwasserstoff und Kohlenoxydgas. Mit Kalium und

*) Siehe d. J. Bd. 11. 414.

Chlor analysirt, gaben sie 5 Volumen des ersten Gases auf 4 des zweiten.

Die condensirte Flüssigkeit, durch Destillation über Chlorcalcium gereinigt, war wasserklar.

0,220 gaben bei der Analyse 0,732 Kohlensäure und 0,156 Wasser.

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	92,06	1	92,45
Wasserstoff	7,88	1	7,55.

Diess ist die Zusammensetzung von Mitscherlich's Benzin. Die angegebenen Zahlen stehen in Beziehung zu den früheren Analysen des Zimmt- und Cassiaöles.

Ziehen wir von 1 At. Zimmtöl 2 At. Kohlenoxydgas, 5 At. Kohlenwasserstoff und 1 At. Kohlenstoff ab, so bleibt 1 At. Benzin:

		C	H	O
1 At. Zimmtöl	=	C 20	H 22	O 2
2 - Kohlenoxyd	=	- 2	-	- 2
		- 18	- 22	
2 At. Kohlenwasserstoff	=	5	- 10	
		- 13	- 12	
1 At. Kohlenstoff	=	- 1		
1 At. Benzin	=	- 12	- 12.	

Aber die Eigenschaften der erhaltenen Flüssigkeit sind nicht die des Benzins. Bei — 10° ist das Oel noch flüssig, es siedet bei 153°. Die Producte der Zersetzung des Zimmtöls und des Cassiaöls unterscheiden sich nicht von einander. F. Darcet hat ein Oel von gleicher procentischer Zusammensetzung erhalten *).

XXXI.

Ueber das kleesalpetersaure Bleioxyd und die Scheidung der Oxalsäure von andern organischen Säuren.

(Zusammengezogen aus einigen Aufsätzen im *Phil. Mag.* Mai und Juli 1838.)

Dujardin hat **) ein von ihm dargestelltes neues Doppelsalz beschrieben, das aus zwei Säuren, mit einer Basis verbunden, besteht, und das er Bleioxalonitrat (kleesalpetersaures

*) S. d. J. 13. 428.

**) *Institut Janv.* 1838.

Bleioxyd) nennt. Man erhält es, wenn man in der Wärme kleesaures Bleioxyd in schwacher Salpetersäure auflöst. Die Flüssigkeit setzt beim Abkühlen glänzende weisse Krystalle in Gestalt rhomboëdrischer Tafeln ab. An der Luft verändert sich das Salz nicht, durch Hitze wird es zersetzt, es entweichen 2 Atome Wasser und später entwickelt sich eine Mischung von salpetrigsauren Dämpfen mit Kohlensäure als rother Rauch. Wasser zersetzt es, löst salpetersaures Bleioxyd auf und hinterlässt das kleesaure als ein weisses Pulver. Setzt man aber Salpetersäure hinzu und erwärmt gelinde, so wird das kleesaure Salz aufgelöst und das Doppelsalz wieder gebildet. Es besteht aus 1 At. salpetersaurem Bleioxyd, 1 At. kleesaurem Bleioxyd und 2 At. Wasser.

Es ist des einzige Salz dieser Art, das erhalten werden konnte. Die übrigen unlöslichen kleesauren Salze bilden keine Verbindungen mit den entsprechenden salpetersauren. Kleesaures Mangan wird sogar durch warme Salpetersäure vollständig zersetzt, während kleesaures Cer sich blos auflöst und beim Abkühlen krystallisirt. Kleesaures Kupfer wird weder aufgelöst noch zersetzt.

Dujardin bemerkt noch, dass die in den Lehrbüchern beschriebenen angeblichen Doppelsalze aus phosphorsaurem und salpetersaurem Bleioxyd nicht durch Auflösen des phosphorsauren Salzes in Salpetersäure erhalten werden können. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle des salpetersauren Bleioxydes sind Octaëder, die blos durch ausserordentliche Verlängerung vier gegenüber stehender Flächen so modificirt sind, dass man sie leicht für prismatische Krystalle ansehen kann.

Das hier von Dujardin beschriebene kleesalpetersaure Salz ist schon früher auch von James Johnston wahrgenommen und eine Notiz darüber der Versammlung der brittischen Naturforscher in Liverpool mitgetheilt worden. Johnston erklärt die von Dujardin gegebene Beschreibung des Salzes für sehr genau. Da das Studium dieser interessanten Verbindung, sagt er (*Phil. Mag. July 1838.*), mir eine leichte Methode dargeboten hat, die Kleesäure von anderen organischen Säuren zu trennen, so werde ich im Folgenden kurz meine noch nicht veröffentlichten Beobachtungen über dieselbe mittheilen.

Ich bereite das Salz durch Zusatz einer beträchtlichen Menge

von Salpetersäure zu einer schwachen Lösung von Kleesäure oder von essigsaurem Bleioxyd und langsames Eingiessen einer Auflösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd oder verdünnter Kleesäure. Es fallen bald glänzende Tafeln der Verbindung nieder. Ist die Menge der Kleesäure gering oder ist sie sehr verdünnt, so fallen die Krystalle erst nach einiger Zeit nieder und bilden dann sechsseitige Tafeln, von denen zwei Seiten länger sind als die andern, von silberweisser Farbe und Perlmutterglanz, die der Länge nach gestreift sind, so dass sie die schönsten prismatischen Farben spielen, wenn sie das Licht reflectiren. Ich habe sie auch in zolllangen nadelförmigen Prismen erhalten, die zum schiefen rhombischen Prisma gehörten. Mit Schwefelwasserstoff zersetzt, giebt das Salz eine farblose Lösung, die beim Abdampfen Dämpfe von salpetriger Säure und Krystalle von Kleesäure giebt.

Bis 212° erhitzt, verliert das Salz nichts am Gewicht; bei etwa 500° F. verliert es 2 At. (5,425 p.C.) Wasser, und ehe es 570° erreicht, giebt es eine Menge rother Dämpfe, wobei es 19 p.C. verliert, und ist dann vollständig in kohlensaures Bleioxyd verwandelt. Bei noch höherer Temperatur wird auch die Kohlensäure ausgetrieben.

Wasser zersetzt es und zieht, wenn es mit dem Salze gekocht wird, den grössten Theil des salpetersauren Bleioxydes aus, unter Zurücklassung von fast reinem kleesaurem Bleioxyd. Zugleich wird aber auch eine kleine Menge des Doppelsalzes aufgelöst, die sich beim Erkalten wieder niederschlägt. 24,26 Gr. in Wasser gekocht, hinterliessen 12,70 Gr. unlöslichen Rückstand oder 52,35 p.C., während die Menge des kleesauren Bleioxydes im Salze nur 50,016 p.C. beträgt. Frisch gefällt oder ungetrocknet, wird es noch leichter zersetzt, so dass es auf dem Filter, selbst mit verdünnter Salpetersäure, nicht gewaschen werden kann, ohne sich zu zersetzen.

10,59 Gr., bis nahe zu 500° F. erhitzt, verloren, ehe sich die geringste Spur rother Dämpfe entwickelte, 0,56 = 5,28 p.C. Wasser. Drei Portionen, zum Rothglühen erhitzt, lieferten 67,51 — 67,55 — und eine reinere Partie 67,28 p.C. Bleioxyd.

Diess entspricht der Formel:

$$\dot{\mathrm{Pb}}\,\ddot{\ddot{\mathrm{N}}} + \dot{\mathrm{Pb}}\,\ddot{\mathrm{C}} + 2\dot{\mathrm{H}},$$

oder

	Gefunden.	Berechnet.
Bleioxyd	67,28	67,312
Säure	27,54	27,263
Wasser	5,28	5,425
	100,00	100,000.

Ich fand dieses Salz bei einer Untersuchung über die Einwirkung der Salpetersäure auf gewisse organische Substanzen. Wenn man nämlich Terpentinöl, Citronenöl, die Balsame, Zucker, Colophon, Elemi, Gummigutt und andere Harze, burgundisches Pech oder Indigo mit verdünnter oder concentrirter Salpetersäure kocht, und zu der schwachen Auflösung, aus der man das während der Operation gebildete gelbe Harz durch Wasser gefällt hat, salpetersaures Bleioxyd setzt, so fällt das neue Salz in grosser Menge nieder und zeigt dadurch die Bildung von Kleesäure an. Da ich das Salz nicht für ein Doppelsalz erkannte, so unterwarf ich es der Elementaranalyse und kam dann erst darauf, es direct zu bilden. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf einige, wenn nicht auf alle der oben genannten Substanzen werden jedoch noch andere Säuren gebildet, und diess ist besonders beim Indigo der Fall. Diese Säuren bleiben in Auflösung mit der Kleesäure und bleiben auch aufgelöst, wenn nach dem Zusatze von essigsaurem Bleioxyd zur sauren Flüssigkeit kein Doppelsalz mehr niedergeschlagen wird.

Es wurde hierdurch interessant, zu untersuchen, bis zu welchem Puncte die Kleesäure durch dieses Mittel gefällt werden könnte, während die übrigen Säuren in der Auflösung zurückbleiben.

1) Wenn man in Auflösungen von Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Kohlenstickstoffsäure, Indigsäure, Benzoësäure, Gallussäure, Meconsäure, Pyromeconsäure, Schleimsäure oder Camphersäure, erst Salpetersäure und dann basisch-essigsaures Bleioxyd giesst, oder Salpetersäure in reichlicher Menge zu Auflösungen von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd gebracht wird und man dann Lösungen jener Säuren hinzutröpfelt, so löst sich der zuerst gebildete Niederschlag schnell wieder auf, und es erscheint beim Stehenlassen keine weder krystallinische noch pulverige Fällung wieder.

2) Giesst man dagegen in eine so bereitete Auflösung, die bereits eine oder zwei jener Säuren enthält, einige Tropfen ei-

ner Auflösung von Kleesäure, so erscheinen sogleich Krystalle des Doppelsalzes.

3) Diess zeigt sich sehr schön in folgendem Versuche, der zugleich die Umwandlung der Weinsäure in Kleesäure darlegt. Man löst Weinsäure oder saures weinsaures Kali in verdünnter Salpetersäure auf. Die Auflösung giebt keinen Niederschlag mit basisch-essigsaurem Bleioxyd. Kocht man sie aber ein wenig, so erscheint bei Zusatz des Bleisalzes ein Niederschlag in glänzenden Krystallen. Diess ist ein sehr schöner Vorlesungsversuch. Man muss dafür sorgen, die Flüssigkeit hinreichend sauer zu machen, weil sonst mehr oder weniger kleesaures Bleioxyd bei dem Doppelsalze bleibt.

4) 15,92 Gr. Weinsäure und 6,08 Gr. Kleesäure mit einem Atom Wasser ($\dddot{C}\ \dot{H}$) wurden in einer kleinen Menge Wasser aufgelöst und in eine saure gesättigte Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd, so dass letzteres in sehr grossem Ueberschusse blieb, eingegossen. Das gesammelte und bei 212° F. getrocknete Doppelsalz wog 45,03 Gr., entsprechend 6,14 Gr. wasserhaltiger Kleesäure. Diess giebt einen Ueberschuss von 0,06 Kleesäure, ein Fehler, der kaum vermieden werden kann, da es unmöglich ist, den Niederschlag auf dem Filter auszuwaschen, ohne seine Zersetzung befürchten zu müssen.

5) Die Kleesäure kann aber auch von allen genannten Säuren getrennt und ziemlich genau bestimmt werden, ohne die Bildung des Doppelsalzes. So wurden 10 Gr. krystallisirte Kleesäure ($\dddot{C} + 3\dot{H}$), entsprechend 5,73 wasserfreier Säure, mit 20 Weinsäure, 10 Citronensäure, 2 Benzoësäure, 4 Bernsteinsäure und einer nicht gemessenen Quantität Essigsäure in 2 Unzen Wasser aufgelöst und saures salpetersaures Bleioxyd zur Auflösung hinzugesetzt. Bei diesem Verfahren war eine hinlängliche Menge von Salpetersäure vorhanden, um die Fällung des weinsauren, benzoësauren Salzes u. s. w. zu verhindern, aber nicht genug, um die Bildung des Doppelsalzes zu veranlassen. Es fiel wirklich ein krystallinischer Niederschlag, aber er war blos kleesaures Bleioxyd mit einigen Theilchen des Doppelsalzes. Bei 212° getrocknet, wog er 23,16 Gr. und verlor beim Rothglühen 26,85 p.C. Reines trocknes kleesaures Bleioxyd enthält 24,68 p.C. Säure, und 23,16 Gr. desselben entsprechen 5,71 wasserfreier Säure, fast gleich der angewandten Menge.

Die vollkommene Absetzung des ganzen kleesauren Blei-
xydes oder des Doppelsalzes fordert dabei einige Zeit.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass man die Kleesäure
los durch starkes Ansäuern mit Salpetersäure fast vollständig
is Auflösungen abscheiden und quantitativ bestimmen kann, die
ne der oben genannten Säuren enthalten.

XXXII.

Ueber die Fabrication der Stearinsäurekerzen.

Die Entdeckung eines Arsenikgehaltes in gewissen engli-
chen Stearinlichtern *) hat ziemlich allgemein die Besorgniss
eranlasst, dass vielleicht auch andere Kerzen dieser Art mit
rsenik vergiftet sein könnten. Diese Befürchtung scheint je-
och ungegründet zu sein. Die Stearinkerzen aus der Fabrik
es Hrn. de Milly in Wien, welche an Schönheit alles über-
effen, was mir in dieser Art noch vorgekommen ist, sind eben
wie die der Gebrüder Schrader in Wien von den Herren
acquin und Rettenbacher untersucht und ganz arsenikfrei
efunden worden **). Ich kann dieses Resultat in Bezug auf
ie Milly'schen Kerzen bestätigen. Vor Kurzem ist eine grosse
'abrik von Stearinkerzen in Genf etablirt worden und die Ei-
enthümer derselben haben Hrn. Macaire in die Art der Fa-
rication ihrer Kerzen vollständige Einsicht gestattet. Der-
elbe hat nunmehr über seine Untersuchung der dort fabricirten
Kerzen und die Fabricationsmethode selbst einen sehr interessan-
n Bericht in der *Bibl. univ. Juillet 1838* abgestattet, welcher
Folgendem auszugsweise mitgetheilt werden soll. E.

In der Genfer Fabrik wird der frisch ausgeschmolzene Talg
einem grossen gemauerten Behälter mittelst gebrannten Kal-
es verseift. Die Verseifung geschieht unter Anwendung von
0° warmem Wasser, das durch Dampf geheizt wird, welcher
urch metallene Röhren am Boden des Behälters strömt, und
auert 7—8 Stunden. Ein gut eingerichteter Dampfkessel giebt

*) S. d. J. Bd. 14. p. 370.

**) Zeitschrift f. Physik etc. 1837. 8. Heft.

in dem ganzen Etablissement die für die verschiedenen Operationen nöthigen Temperaturen. Wenn die Verseifung erfolgt ist, wird die gebildete Kalkseife mittelst Schwefelsäure zersetzt, welche sich des Kalkes bemächtigt und damit Gips bildet, der sich absetzt. Da diese Zersetzung bei einer zur Schmelzung der frei werdenden fetten Säure hinreichenden Temperatur geschieht, so begeben sich diese geschmolzen an die Oberfläche des sauren Bades und bilden eine ölige Schicht, welche beim Erkalten erstarrt. Diese Schicht, welche Stearinsäure und Oleïnsäure gemengt enthält, wird zunächst mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, um die letzten Reste von anhängendem Kalk zu entfernen, und dann mit reinem Wasser, um die Schwefelsäure wegzunehmen. Es handelt sich nun darum, die beiden fetten Säuren zu trennen und die Oleïnsäure wegzuschaffen, welche wegen ihrer leichten Schmelzbarkeit die Kerzen leichtflüssig machen würde und mit welcher zugleich der eigenthümliche Stoff, welcher den gewöhnlichen Talgkerzen ihren unangenehmen Geruch giebt, innig verbunden zu sein scheint.

Diese Trennung geschieht durch eine sehr kräftige hydraulische Presse, die einen Druck von etwa 722,000 Pfund ausüben kann. Man beabsichtigt aber, eine noch kräftigere anzuschaffen. Die Kuchen der fetten Säuren werden zuerst kalt zwischen starken Zinkplatten gepresst, wobei die Oleïnsäure bald in der Gestalt eines sehr flüssigen Oeles abfliesst, das man aufsammelt. Sie wird zum Einfetten der Häute bei der Gerberei gebraucht, hat aber auch eine vielleicht noch vortheilhaftere Anwendung gefunden, indem man sie von Neuem mit Kali verseift und zum Waschen anwendet. Der Stearin- oder Margarinsäurekuchen, welcher nach dem ersten Pressen zurückbleibt, beträgt etwa 45 p.C. vom Gewichte des angewandten Talges. Er enthält noch ein wenig Oleïnsäure, und um ihn vollkommen davon zu befreien, wird er von Neuem bei erhöhter Temperatur gepresst. Die Masse wird zu diesem Zwecke in Säcke von Haartuch gethan und zwischen Eisenplatten gebracht, die durch Wasserdampf geheizt werden. Die noch übrige Oleïnsäure fliesst ab. Da sie aber in der Wärme eine beträchtliche Menge Margarinsäure auflöst und diese mit fort nimmt, so wird dieses Gemenge aufbewahrt, um von Neuem mit Kalk verseift und den schon beschriebenen Operationen unterworfen zu werden.

Die auf diese Weise rein erhaltene Margarin- oder Stea-
nsäure wird in saurem Wasser gewaschen und dann mit in
'asser zerrührtem Eiweiss gereinigt (*blanchi*).

Man lässt die Unreinigkeiten, welche sie enthalten kann,
ch absetzen und giesst sorgfältig den oberen reinen Theil ab.

Die Stearinsäure erscheint dann in Gestalt eines weissen
irten brüchigen Kuchens, der im Innern strahlig, geruch-
id geschmacklos, etwas durchscheinend ist und sich nicht an
e Zähne anhängt. Wollte man sie in diesem Zustande zur
ıbrication von Kerzen verwenden, so würden diese sehr we-
g Consistenz haben und in gewissem Grade zerreiblich sein.
m diesem Fehler abzuhelfen, wandte man in England die arse-
ge Säure an. Man erreicht in Genf denselben Zweck, indem
an die Stearinsäure bei gelinder Wärme mittelst Dampf schmilzt
id ihr etwa 5 p.C. weisses Wachs zusetzt, welches ihr Kör-
r und Bindung giebt. Man giesst die Masse dann in zin-
rne mittelst Dampf erhitzte Formen, in deren Mitte durch
nen sinnreichen Mechanismus die Döchte aufgespannt werden,
ne Arbeit, die besondere Sorgfalt erfordert. Die Kerzen
erden dann auf den Rasen ausgelegt und den vereinigten
'irkungen der Sonne und des Thaues ausgesetzt, welche die
ollständige Bleichung vollenden.

So stellen sie ein Beleuchtungsmittel dar, welches, wie
an sieht, keine irgend schädliche Substanz enthält und zu-
leich elegant und ökonomisch ist, da der Preis der Stearin-
erzen kaum mehr als die Hälfte des Preises der Wachskerzen
eträgt. Ihr Licht ist sehr weiss und rein.

XXXIII.

Vermischte Bemerkungen.

Von

J. W. DOEBEREINER.

I.

Die vor mehreren Jahren von Hrn. Prof. Liebig ange-
ündigte und neulich dem Hrn. Prof. Zeise zur Prüfung und
eachtung angelegentlichst empfohlene Entdeckung eines durch
chweflige Säure gebildeten „Platinsuboxyduls" oder Platin-
ubchlorürs" bestätigte sich in den von mir angestellten Ver-

suchen *nicht*, aber ich fand, dass die schweflige Säure die merkwürdige Eigenschaft besitzt, nicht allein das Platinchlorid zu zersetzen, sondern auch das nach meiner Methode dargestelle Platinoxyd, welches in den meisten Sauerstoffsäuren theils schwer, theils fast ganz unauflöslich ist, leicht und in grosser Menge aufzulösen und damit eine Verbindung zu bilden, welche sich dadurch auszeichnet:

1) dass sie trocken gummiartig und im aufgelösten Zustande (sie löst sich überaus leicht in Wasser und Alkohol auf) völlig farblos erscheint;
2) dass sie ausgezeichnet *sauer* reagirt und sich nicht allein mit basischen Oxyden, sondern auch mit schwefligsauren Salzen zu mehr oder weniger schwerlöslichen Körpern verbindet, welche farblos sind und an der Luft keine Veränderung erleiden;
3) dass sie in hoher Temperatur in Schwefelsäurehydrat und metallisches Platin zerfällt;
4) dass sie, so wie jede ihrer salzartigen Verbindungen, von Zinnchlorür dunkel braunroth gefärbt wird, wobei sich schweflige Säure in grosser Menge entwickelt;
5) dass sie weder von Salzsäure noch von Schwefelsäure zersetzt wird, und
6) dass sie sich beim Vermischen mit Goldchlorid in Platinchlorid und Schwefelsäure verwandelt, wobei das aufgelöste Gold metallisch gefällt wird.

Dieses unter 3, 4, 5 und 6 angegebene Verhalten und die quantitative Bestimmung der durch Reaction des Goldchlorids gebildeten Producte belehrten mich, dass jene Verbindung aus Platinoxyd und schwefliger Säure besteht und dass ihre Zusammensetzung durch die Formel $Pt O_2 + 2SO_2$ oder, wenn man sie als eine Säure mit doppeltem Radical ansehen will, durch $Pt S_2 O_6$ (d. h. Schwefelplatinsäure) ausgedrückt werden kann.

Das Merkwürdigste an dieser Verbindung ist ihr *völlig farbloser* Zustand, man wird überrascht, wenn man sieht, wie ein in eine dunkelgelbe Auflösung des Platinchlorids geleiteter Strom von schwefliger Säure nach und nach eine gänzliche Entfärbung der Flüssigkeit bewirkt, und man wird dabei an die analoge Wirkung dieser Säure auf gewisse Farben organischer Körper erinnert.

Würde das Platinoxyd von der schwefligen Säure partiell disoxydirt, so müsste ein Theil der letzteren in Unterschwefelsäure oder in Schwefelsäure verwandelt werden, aber man findet davon, wenn man während des Auflösungsprocesses den Einfluss der atmosphärischen Luft entfernt gehalten, keine Spur.

II.

Die von Hrn. v. Kobell beobachtete Zersetzung der Natronsalze durch Oxalsäure habe auch ich bereits vor drei Jahren beobachtet, als ich eine Auflösung des salpetersauren Natrons mit einer Auflösung von Oxalsäure in der Absicht vermischte, um zu erfahren, ob dasselbe frei von Erdalkalisalzen sei. Ich gab von dieser Erfahrung keine Notiz, weil ich glaubte, dass der Erfolg kein anderer als dieser sein könnte, da die Oxalsäure die Salze aller basischen Oxyde zersetzt, wenn diese von der Natur sind, dass sie mit derselben entweder schwer lösliche *saure* Salze oder unauflösliche Neutralsalze bilden.

Die Zersetzung des Chlornatriums durch Oxalsäure lässt sich durch ein einfaches Experiment darthun: man löse beide Körper in Weingeist von etwa 60 p.C. Alkoholgehalt auf und vermische die Auflösungen mit einander. Nach wenigen Minuten erfolgt ein klein-krystallinischer Niederschlag, welcher saures oxalsaures Natron ist.

III.

Ich finde, dass zwei oder drei Arten von Holzgeist, welche im Handel vorkommen, sich auch in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure und salpetersaures Silberoxyd von einander unterscheiden, dass nämlich der von Dumas untersuchte Holzgeist einen Theil des aufgelösten Silbers in ein Fulminat — in Knallsilber — verwandelt, während der deutsche Holzgeist sich indifferent verhält — kein Knallsilber bildet. —

Ich bin sehr geneigt, die Howard'schen Fulminate d. h. das Knallsilber und Knallquecksilber als Haloidsalze — als Verbindungen des Silbers oder Quecksilbers mit einem in seiner Constitution dem Schwefelcyan entsprechenden Salzzeuger, den ich Fulmin ($=Cy\,O_2$) nennen möchte, zu betrachten und zu glauben, dass derselbe mit Wasserstoff verbunden als Fulminwasserstoffsäure ($= Cy\,O_2\,H_2$) erhalten werden könne,

wenn man auf 1 Atom Alkohol 2 Atome salpetrige Säure einwirken liesse, denn

$$C_4 H_{12} O_2 + 2N_2 O_3 = 4H_2 O +$$
$$2Cy\ O_2\ H_2 \left(\text{oder } \frac{C_4 N_4 O_4 H_4}{2}\right)$$

Freilich müsste man bei diesem Versuche Mittel anwenden, welche das gebildete Wasser augenblicklich unthätig machten, damit es nicht zersetzend auf das andere Product einwirken könnte. Möchte Hr. Marchand geneigt sein, diese Idee zu prüfen *).

IV.

Bekanntlich hat Valentin Rose zuerst beobachtet, dass bei Behandlung des Zinks mit *salpeterhaltiger* Kalilauge eine nicht unbedeutende Menge Ammoniak gebildet wird. Dieser Erfolg erklärt sich leicht und von selbst, wenn man eine Runge'sche Zink-Eisenkette erst auf *reine* und dann auf *salpeterhaltige* Kalilauge einwirken lässt. Im ersten Falle wird reines Wasserstoffgas entwickelt, im letzteren Falle aber blos Ammoniak gebildet; 8 Atome Zink entwickeln aus dem Hydratwasser des Kali's 8 Atome Wasserstoff und diese verbinden sich mit den Elementen der Salpetersäure des Salpeters zu 5 Atomen Wasser und 1 Atom Ammoniak.

Nach meiner Erfahrung kann auch Alkohol die Function des Zinks oder die des Wasserstoffes übernehmen, wenn man denselben durch Platinschwamm oder, noch besser, durch Platinmohr bestimmt, sich mit Sauerstoff zu Acetyloxyd oder zu acetyliger Säure u. s. w. zu verbinden. Vermischt man nämlich *salpeterhaltige* Kalilauge mit Alkohol und setzt das Gemisch mit Platinschwarz in Berührung, so wird ein Theil des Alkohols durch den Sauerstoff der Säure des Salpeters in Essigsäure, ein anderer Theil desselben aber in acetylige Säure verwandelt, wahrscheinlich dadurch, dass das Radical der Salpetersäure sich mit der Hälfte seines (des Alkohols) Wasserstoff zu Ammoniak verbindet (denn $C_4 H_{12} O_2 + 2N = C_4 H_6 O_2 + N_2 H_6$), welches, da die getrennten Säuren und vielleicht noch andere Producte der partiellen Oxydation des

*) Hr. Dr. Marchand wird, sobald es ihm die durch seine Berufung nach Berlin eingetretene Unterbrechung seiner Arbeiten gestattet, dieser Aufforderung zu entsprechen suchen. E.

Alkohols von dem vorhandenen Kali aufgenommen werden, frei wird und sich nach kurzer Zeit dem Geruchsorgan kund thut. Dieser Process der Zersetzung der an Kali gebundenen Salpetersäure und der damit verbundenen gleichzeitigen Bildung des Ammoniaks ist gewiss recht merkwürdig. Ich fahre fort, denselben in Beziehung auf die verschiedenen Producte der Oxydation des Alkohols noch genauer zu studiren und will meine Versuche auch auf den Holzgeist ausdehnen, um zu erfahren, ob derselbe unter gleichen Umständen vielleicht in Formyloxyd, formylige Säure und Formylsäure verwandelt werde.

Wäre meine Ansicht von der Bildung des Ammoniaks durch Reaction des Stickstoffs auf den Wasserstoff des Alkohols richtig, so müsste man diesen selbst als eine Verbindung von acetyliger Säure mit Wasserstoff und die Bildung dieser Säure beim *glühenden* Verbrennen des Alkohols als einen blossen Dehydrogenations-Process betrachten, aber dieser Ansicht wird Niemand beistimmen, denn nach derselben könnte der Aether nicht ferner als das Oxyd eines eigenthümlichen Radicals — des Aethyls — sondern nur als eine Verbindung von Acetyloxyd mit Wasserstoff betrachtet werden. Vielleicht gelingt es uns bald, die Essigsäure durch Wasserstoff zu Alkohol zu reduciren.

Es ist recht schade, dass der Entdecker des Kohlenoxydkaliums unterlassen hat, das Verhalten dieser merkwürdigen Verbindung gegen die Chloride verschiedener Metalle zu studiren, um zu erfahren, ob das Kohlenoxyd sich auch mit andern Metallen verbinden könne und ob ihm wirklich die Natur eines Salzzeugers zukomme. Möge diese Bemerkung einen jungen Chemiker bestimmen, den Gegenstand von dem angegebenen Gesichtspuncte aus experimentirend zu behandeln.

Ich finde, dass das grobkörnige Irid-Osmium, von dem man bis jetzt kaum eine Anwendung zu machen weiss, sich besser als irgend ein anderer metallischer Körper zur Induction der Wärme in Flüssigkeiten, welche destillirt oder concentrirt werden soll, eignet. Auch ist es ein vortrefflicher Elektromotor und macht durch seine Berührung mehrere Metalle, namentlich Zinn, so sehr positiv elektrisch, dass dieses selbst von sehr verdünnter Salzsäure rasch aufgelöst wird.

XXXIV.
Literarische Nachweisungen.

Polytechnisches Journal von Dingler u. s. w. Erstes Septemberheft 1838.

Ueber die Anwendung der Thonerde zur Verhütung des Pfannensteins in den Dampfkesseln. Von Regierungssecr. Aldefeld in Aachen. (Die Thonerde verhindert zwar die Absetzung von Pfannenstein, wird aber von den Dämpfen zum Theil mechanisch fortgerissen und zerstört die Ventile und andere Maschinentheile.)

Annalen der Physik und Chemie. Von Poggendorff. 1838. N. 7.

Untersuchungen einiger Säuren, welche mit Schwefelsäure aus organischen Stoffen gebildet werden. J. J. Berzelius. (Uebersetzung.)

Vorläufige Resultate der Zerlegung verschiedener thierischer Stoffe. Von Mulder.

Ueber die Auffindung der Strontianerde. Von H. Rose. (Die Strontianerde kann in einigen Fällen durch ihr Verhalten gegen Kaliumeisencyanür, mit welchem sie keinen Niederschlag giebt, von Baryt, Kalk und Talkerde, welche damit Niederschläge geben, unterschieden werden.

Ueber die zersetzende Einwirkung des Kupferoxydes auf kohlensaures Kali bei hoher Temperatur. Von Fellenberg. (Das Kupferoxyd treibt beim Glühen keine Kohlensäure aus dem reinen kohlensauren Kali aus, beim Verbrennen von organischen Kalisalzen mit Kupferoxyd wird neutrales kohlensaures Kali gebildet, das seinen ganzen Kohlensäuregehalt behält.)

Ueber die Zersetzung des neutralen schwefelsauren Eisenoxydes beim Kochen seiner Auflösung. Von Scheerer. (Nur die verdünnte Lösung trübt sich beim Sieden, der Niederschlag ist $2\dddot{\bar{F}}_3\dddot{S} + 9\dot{\bar{H}}$. Bei starker Verdünnung wird fast alles Eisen niedergeschlagen.)

Annalen der Physik. No. 8. 1838.

Beiträge zur Kenntniss der jodsauren und überjodsauren Salze. Von C. Rammelsberg.

Ueber das Sulphosinapisin, das Erucin, den schwarzen Stoff und die Säure des weissen Senfs. Von E. Simon.

Literatur.

Versuch einer tabellarischen Uebersicht der Elementarstoffe, zum Theil nach ihren Analogieen geordnet, mit Angabe ihrer hauptsächlichsten physikalischen und chemischen Eigenschaften, zum Elementarunterricht in der Stöchiologie. Entworfen, auf J. W. Döbereiners Veranlassung, von Carl Franz Eisenach. Jena bei C. Hochhausen 1838. Fol. 5 Bog. 9 gr.

Die Metall-Arbeiten in wissenschaftlich-praktischer Darstellung. Ein Handbuch für Lehrer und Schüler der Technologie und für Gewerbtreibende, welche sich mit Verarbeitung der Metalle beschäftigen. Von Karl Karmarsch, erstem Director der höheren Gewerbschule zu Hannover. Hannover 1837. Im Verlage der Helwing'schen Hof-Buchhandlung. 8. 615 S.

Auch unter dem Titel:

Grundriss der mechanischen Technologie. Als Leitfaden für den technologischen Unterricht an polytechnischen Instituten und Gewerbschulen. Von Karl Karmarsch. In zwei Bänden. Erster Band, enthaltened: Die Verarbeitung der Metalle.

XXXV.

Bestimmung neuer Mineralien *).

Von
AUGUST BREITHAUPT.

1. *Thrombolith.*

Der Name ist nach *θρόμβος*, ein geronnener Körper, gebildet, da das Mineral unzweifelhaft porodischer, opalartiger Entstehung ist. Es gehört in die Ordnung der Chalcite und bildet darin eine besondre Gattung, in die sich höchst wahrscheinlich auch der Erinit einreihen lässt. Denn dieser ist keineswegs ein Krystallgebilde, wie man bisher annahm, sondern ebenfalls ein opalartiges, wie Herr Professor Zippe zuerst bemerkt hat, aus dünnschaliger Zusammensetzung bestehend, ähnlich manchem Allophan, dem Lavendulan.

Mineralogische Charaktere.

Glasglänzend, ziemlich lebhaft. Durch Anlaufen etwas metallisirend.

Farbe dunkel lauch- bis smaragdgrün, durch Anlaufen bis schwärzlich-grün.

Strich, fast smaragdgrün.

Kaum an den Kanten durchscheinend — undurchsichtig.

Gestalt, derb.

Bruch, muschelig.

Ziemlich spröde.

Leicht zerspringbar.

Härte = $4\frac{1}{2}$ bis 5.

Specifisches Gewicht = 3,381 bis 3,401 nach zwei Beobachtungen.

Neben der Aehnlichkeit mit dem Erinit sollte auch die mit dem schlackigen eisenschüssigen Kupfergrün von Saalfeld in

*) Man betrachte die gegenwärtige Mittheilung als eine Fortsetzung jener, welche im 10ten Bde. dieses Journals S. 501 bis 512 im Jahrgange 1837 enthalten ist. Hierzu folgende kleine Berichtigungen.

Zu dem *Schwerbleierz* S. 509 ist zu ergänzen, dass die Härte = 5 meiner Scale ist. Bei dem *Kupferblau* ist S. 512 in vorletzter Zeile anstatt Kupferoxyd „Kupferkies" zu setzen.

Betracht kommen, allein dieses Mineral ist noch in keiner Beziehung gründlich untersucht.

Chemische Charaktere.

Im Glaskolben, über der Spirituslampe erhitzt, giebt er viel Wasser aus und färbt sich schwarz.

In der Pincette schmilzt er leicht und färbt die äussere Löthrohr-Flamme anfangs blau wie Chlorkupfer, später aber dunkel smaragdgrün wie Kupferoxyd. Auf Kohle schmilzt er leicht zur schwarzen Kugel, die sich nach längerem Blasen ausbreitet und hie und da metallische Kupferkörner zeigt. Ein Arsengeruch ist dabei durchaus nicht wahrnehmbar. Glasflüsse zeigen nur die Gegenwart des Kupfers an. Mit Borsäure und Eisen giebt er Phosphoreisen.

Mit Hülfe des nassen Weges konnten, ausser 39,2 Procent Kupferoxyd und Phosphorsäure, etwa 41 Procent, nur noch ganz wenig Kieselerde und Thonerde aufgefunden werden. Der Wassergehalt beträgt 16,8 Procent. Es ist also ein *phosphorsaures Kupferoxydhydrat.* Plattner.

Begleiter und Vorkommen.

Der *Thrombolith* wird von wenig Malachit begleitet und sitzt auf einem feinkörnigen bis dichten Marmor auf. Als Fundort ist mir Rezbanja in Ungarn genannt, und ich verdanke der Güte des Herrn Doctors Bader zu Wien, eines sehr geübten Mineralogen, die Ueberlassung eines ausgezeichneten Exemplars.

2. *Barytischer Anhydrit oder Allomorphit* *).

Indem die Krystallformen dieses Minerals mit denen des Anhydrits übereinstimmen, ist die chemische Zusammensetzung jener des barytischen Thiodin-Spaths oder Schwerspaths so gut als gleich zu nehmen. Wenn nun nach meinem Dafürhalten der neue Körper mit dem Anhydrit in ein Genus zu ordnen ist, so wird er im Systeme mit dem Namen *barytischer Anhydrit* aufzuführen sein. Um jedoch auch eine populäre Benennung zu haben, so schlage ich die „*Allomorphit*", d. i.

*) Bereits habe ich mich mehrfach darüber ausgesprochen, dass man neben dem streng systematischen Namen eines Minerals recht wohl noch einen populären haben könne, der von der strengen Form der systematischen Nomenclatur frei bleibt, aber auch zugleich an jenen mit erinnern kann.

ıders gestaltet, dafür vor, in Rücksicht auf das angegebene erkwürdige Verhalten.

Mineralogische Charaktere.

Zwischen Perlmutter- und Glasglanz schwankend.

Farbe, gelblich-, graulich- und milchweiss, etwas in's laue fallend.

An den Kanten durchscheinend bis durchscheinend.

Derb, in bis kopfgrossen Massen. Primärform: Domatisches risma, nach Dimensionen unbekannt. Spaltbar, brachydiagonal, ɔllkommen und mit Perlmutterglanz; makrodiagonal, deutlich; ısisch, fast eben so deutlich, primär prismatisch, anscheinend ıter einem stark geschobenen Winkel von etwa 40° bis 50° Spuren. Man bemerkt dieselbe Zusammensetzung, die aus ɜr schaligen in die körnige übergeht, wie bei den meisten bänderungen des triplotomen Anhydrits.

Nicht sonderlich schwer zerspringbar.

Härte = $3\frac{1}{2}$ bis 4.

Specifisches Gewicht = 4,411 bis 4,427 nach drei Vägungen.

Chemische Charaktere.

Intersuchung des kaiserl. russischen Berg-Ingenieur-Capitäns Herrn von Gerngross.)

Beim Erhitzen in einem Glaskölbchen decrepitirt das Mineral stark, eine Entwickelung von Wasser war nicht zu beerken, eben so wenig eine Farbenveränderung oder Schmelzung. ür sich in der Platinzange stark erhitzt, schmolz das Mineral ı den Kanten zu einem Email. Die Löthrohrflamme wurde ıerbei nicht gefärbt.

In Borax und Phosphorsalz löste sich das Mineral zu ırblosen Perlen auf. Mit Soda geschmolzen, bildete es eine elbe Masse, welche, mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet, ilberblech stark bräunte. Mit Kobalt-Solution erhitzt, wurde ı schwarz.

In Wasser, Salpetersäure und Salpetersalzsäure unlöslich.

Es wurde daher durch Schmelzen mit 3 Theilen entwässerten kohlensauren Natrons aufgeschlossen. Die geschmolzne Iasse war grau. Sie wurde mit kochendem Wasser aufgeveicht. Die Flüssigkeit gab nach der Neutralisation mit Sal-

petersäure in der Wärme mit Chlorbaryum einen starken in Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag. Nach Abfiltration desselben wurde die Flüssigkeit durch Uebersättigung mit Aetz-Ammoniak nicht gefällt, woraus sich die Abwesenheit der Phosphorsäure erwies. — Der nach dem Aufweichen der geschmolznen Masse hinterbliebene Rückstand löste sich unter Aufbrausen in Chlorwasserstoffsäure vollständig auf. Die Auflösung erlitt weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak und Kaliumeisencyanür eine Trübung, wurde dagegen in verdünntem Zustande durch Schwefelsäure und gallussaures Ammoniak vollständig gefällt, und nachdem der Niederschlag abfiltrirt worden war, schlug Alkohol aus der Flüssigkeit Gips nieder. Da nun überdiess durch besondere Versuche die Abwesenheit von Alkalien nachgewiesen worden, so besteht dasselbe nur aus *schwefelsaurem Baryt* und *schwefelsaurem Kalk.*

Hierauf erfolgte die quantitative Analyse dieses Minerals, mit der vierfachen Menge kohlensauren Natrons aufgeschlossen. 100 Theile des barytischen Anhydrits wurden zusammengesetzt gefunden aus:

98,05	schwefelsaurem Baryt,
1,90	- Kalk.
99,95.	

Sonach liefert dieses Mineral wieder ein interessantes Beispiel der Vicarisirung oder des Homöomorphismus oder Isomorphismus des Kalks mit dem Baryt, wobei man sich an die zwei Species der Harmatome erinnern möge, nicht minder an die zweierlei Barytocalcite, den eigentlichen und den synthetischen Nadel-Spath oder Diplobas (Thomson's *Bicalcareo-Carbonate of Barytes*), der im vorigen Jahre von mir beurtheilt wurde.

Begleiter und Vorkommen.

Das neue Mineral findet sich in bis kopfgrossen kuglichen Massen, welche mit gleichen Gestalten Kalkspaths auch wohl mit etwas Hornstein in Eisenocher liegen. Es scheint das Mineral sehr der Verwitterung unterworfen zu sein, denn ein ganz frisches, lebhaft glänzendes Stück wird selten gefunden, dergleichen jedoch recht schöne Spaltungsgestalten ausschlagen lassen. Der Fundort ist eine Ochergrube zu Unterwirbach im

Fürstenthum Schwarzburg, ziemlich zwischen Saalfeld und Rudolstadt gelegen. Hier fand das Mineral Hr. Schichtmeister Frank, ein guter Mineralog, auf, der auch nach eigner Untersuchung bald erkannte, dass es aus den genannten Bestandtheilen zusammengesetzt sei.

3. *Anauxit.*

Dieses Mineral hat eine dem Pyrophyllit sehr nahe kommende chemische Zusammensetzung, es schwillt jedoch vor dem Löthrohre im mindesten nicht auf. Darum möge es von ἀναύξης, d. h. sich nicht vergrössernd, nicht vermehrend, den Namen „Anauxit" führen. Es gehört jedenfalls der Familie des Glimmers an.

Mineralogische Charaktere.

Perlmutterglanz.

Farbe, dunkel grünlich-weiss.

An den Kanten durchscheinend bis durchscheinend.

Von Gestalt derb und in kurzen Gangtrümmern. Besteht aus klein- und feinkörnig zusammengesetzten Stücken, die blätterig in einer vollkommnen Spaltungsrichtung (höchst wahrscheinlich in der basischen) sind.

Nicht sonderlich schwer zerspringbar.

Härte = $2\frac{1}{2}$ bis 3.

Specifisches Gewicht = 2,264 bis 2,267 nach zwei Wägungen.

Fühlt sich nicht oder sehr wenig fettig an.

Chemische Charaktere.

Im Glaskolben bis zum Glühen erhitzt, giebt er 11,5 Procent Wasser aus, welches auf geröthetes Lackmuspapier alkalisch wirkt (vielleicht von gebildetem Ammoniak), dabei färbt es sich beinahe schwarz, nach längerem Glühen aber wieder weiss, und stösst einen schwachen brandigen Geruch aus.

In der Pincette brennt er sich ganz weiss und rundet sich nur ein wenig an den schärfsten Kanten; eine Färbung der äusseren Löthrohrflamme ist nicht zu bemerken.

In Borax löst er sich schwer zu einem klaren von Eisen schwach gefärbten Glase auf. — In Phosphorsalz löst er sich in der Form eines Stückchens sehr schwer, in Pulverform aber leichter mit Hinterlassung von wenig Kieselerde zu einem

klaren Glase auf, welches in der Wärme schwach gelblich erscheint und unter der Abkühlung opalartig wird. — Mit der hinreichenden Menge von Soda schmilzt er schwer zur klaren Perle, die in der Wärme gelblich erscheint, unter der Abkühlung beinahe farblos wird. — Auf dem Platinbleche mit Soda und Salpeter zeigt er keine Reaction auf Mangan. Mit Kobalt-Solution befeuchtet und im Oxydationsfeuer durchgeglüht, nimmt es eine licht blaue Farbe an.

Mit Hülfe des nassen Weges können aufgefunden werden 55,7 Procent Kieselerde, viel Thonerde, nicht ganz wenig Magnesia, wenig Eisenoxydul und 11,5 Wasser. Plattner.

Begleiter und Vorkommen.

Ganz nahe bei Bilin in Böhmen findet sich dieses Mineral, das sich von allen bekannten Glimmern durch sein niedriges specifisches Gewicht auszeichnet, wenn es auch mit ihnen und namentlich mit dem Talke und Pyrophyllit, den man einen Pyrauxit nennen könnte, grosse Aehnlichkeit zeigt.

Der Anauxit ist jedenfalls ein sehr neues Erzeugniss und füllt die kurzen Gänge und kleinen Höhlen aus, die durch Verdrückung und Uebereinanderfallen eines zum Theil auch umgewandelte Pyroxene enthaltenden eruptiven Gesteines entstanden sind. Dieses Gestein ist jedoch selbst zu einem festen Thon umgewandelt und daher nicht näher zu bestimmen.

4. Polyhydrischer Thraulit oder Polyhydrit.

Den Thraulit oder Hisingerit kannte man bisher nur in zwei Abänderungen, die sich kaum unterscheiden lassen, schwarze Farbe zeigen und in der Härte den Grad 5, im specifischen Gewichte 2,6 erreichen, auch nur 20 bis 21 Procent Wasser enthalten. Das folgende Mineral schliesst sich zwar zu einem Genus, aber nicht zu ein und derselben Species an, wie sich aus den folgenden Charakteren leicht beurtheilen lässt. Während der schlackige Thraulit oder Hisingerit (man s. meine *vollständ. Charakt. des Mineral-Systems S. 223*) nun die eine Species bleibt, wird unter obigem Namen die andere aufzuführen sein.

Mineralogische Charaktere.

Glasglanz.

Farbe, dunkel leberbraun.

Kaum an den Kanten durchscheinend bis undurchsichtig.
Strich, licht leberbraun, in's Graue fallend.
Spröde.
Ziemlich leicht zerspringbar.
Härte = 3 bis 4.
Specifisches Gewicht = 2,095, 2,111, 2,142 } nach drei Beobachtungen.
Ohne Fettigkeit.

Chemische Charaktere.

Im Glaskolben gab dieses dem sogenannten Hisingerit so ähnliche Mineral, ohne zu decrepitiren, 29,2 Procent Wasser aus. In der Pincette rundete es sich nur an den Kanten und nahm an diesen Stellen metallisirenden Glanz an.

Von Borax wurde es leicht aufgelöst. Die Glasperle zeigte sowohl nach dem Oxydations-Feuer als auch nach dem Reductions-Feuer nur die Gegenwart des Eisens an. Im Phosphorsalze wurde es mit Hinterlassung eines Kieselskeletts leicht aufgelöst, die Farbe des Glases sprach aber auch für Eisen. — Mit Soda und Salpeter geschmolzen, reagirte es etwas auf Mangan.

Von Hydrochlorsäure wurde es stark angegriffen; der unaufgelöst gebliebene Theil bestand jedoch nicht aus reiner Kieselerde.

Bei einer weiteren Untersuchung mit Hülfe des nassen Weges wurden aufgefunden: *Eisenoxydoxydul* als Hauptbestandtheil, *Kieselerde* bedeutend weniger, *Kalk* noch viel weniger *Thonerde* und *Manganoxydul* in Spuren, Wasser 29,2 Procent Plattner.

Begleiter und Vorkommen.

In Begleitung von Arsenkies findet sich dieser *polyhydrische Thraulit* auf dem bekannten Kieslager von Breitenbrunn unweit Schwarzenberg im Erzgebirge. Er scheint jedoch in Verwitterung überzugehen, wodurch er Glanz und Zusammenhalt verliert. Nur frische und glänzende Stücke wurden bei der Untersuchung verwendet.

5. Serbian oder Miloschin.

Dieses neue Mineral hatte der durch seinen lebhaften Eifer für Industrie hochberühmte, in diesem Jahre verstorbene Oberberghauptmann Freiherr von Herder in Serbien aufgefunden und

für Eisenblau gehalten. Mir erschien es jedoch als eine besondere Substanz und die nähere Untersuchung rechtfertigte diesen ersten Anschein. Ich wollte das Mineral nach seinem Vaterlande *Serbian* genannt wissen; späterhin wünschte jedoch der Obengenannte, dass es zu Ehren des durchlauchtigsten Fürsten, der die bekannte Reise nach Serbien veranlasst hatte, *Miloschin* heisse. Es ist ein porodisches Gebilde und ein Glied der Ordnung der Porodine.

Mineralogische Charaktere.

Schimmernd bis matt, auf Klüften und Rutschflächen glasartig glänzend.

Farbe, indigblau mit merklicher Beimischung von Grün.

Strich, eben so.

An den Kanten durchscheinend bis undurchsichtig.

Gestalt, derb.

Bruch, muschelig, in unreinen Stücken in's Erdige übergehend.

Leicht zerspringbar.

Etwas milde.

Härte = 1¾ bis 2; aber auch in glanzlosen Stücken bis in's Erdige und fast in's Zerreibliche übergehend.

Specifisches Gewicht = 2,131.

Zerspringt im Wasser unter Knistern wie der Ochran. (Bol.)

Chemische Charaktere.

Im Glaskolben bis zum Glühen erhitzt und einige Zeit in diesem Zustande erhalten, gab das Mineral 22,8 Procent Wasser aus.

In der Pincette zeigte es sich unschmelzbar und brachte auch in der äusseren Flamme keine Färbung hervor, die Kanten der Probe nahmen aber eine dunkel grüne Farbe an.

In Borax und Phosphorsalz löste es sich selbst als Pulver sehr schwer, aber vollkommen auf, und reagirte dabei stark auf Chrom.

Hydrochlorsäure wirkte sehr unvollkommen darauf.

Ein Gemenge von 2 Theilen Soda und 1 Theil Borax löste es in Pulvergestalt ziemlich leicht auf und gab auf Kohle eine fast schwarze Perle, deren Bruchstücke dunkel smaragdgrüne Farbe zeigten. Bei der Untersuchung dieser Perle auf nassem

Vege, in welcher 100 Milligrammen von dem Mineral aufge-
st waren, konnten noch die übrigen Bestandtheile aufgefunden
erden. Der Miloschin enthält *Thonerde* als Hauptbestandtheil,
iieselerde weniger, *Chromoxyd* noch etwas weniger, *Magne-
a* eine merkliche Spur und 22,8 Wasser. **Plattner.**

Begleiter und Vorkommen.

Das Mineral ward von dem erwähnten Reisenden an einem
ergabhange in grosser Menge, zu Tage ausstehend, gefunden,
cht gar fern von Kalkstein und zum Theil bedeckt von Damm-
de. Der Fundort ist Rudnjak in Serbien.

6. *Violan.*

Dieser Name ist von der ausgezeichnet und intensiv viol-
auen Farbe des Minerals hergenommen, das als ein neues
lied der Grammit-Ordnung angesehen werden darf.

Mineralogische Charaktere.

Glasglanz.

Farbe, tief violblau.

An den Kanten durchscheinend bis undurchsichtig.

Strich, blaulich-weiss, fast etwas in's Blaue geneigt.

Gestalt, derb. Meist aus undeutlich länglich-körnig zu-
mmengesetzten Stücken bestehend. Primärform: dem rhom-
schen Systeme angehörig. Spaltbar, wenig geschoben rhom-
nprismatisch.

Bruch, uneben in's Muschlige übergehend.

Nicht sonderlich schwer zerspringbar.

Spröde.

Härte $6\frac{3}{4}$ bis $7\frac{1}{4}$.

Specifisches Gewicht = 3,233.

Schon durch sein hohes Gewicht wird jeder Verwechslung
it dem Dichroite, wofür das Mineral ausgegeben worden,
rgebeugt.

Chemische Charaktere.

Im Glaskolben bis zum Glühen erhitzt, zeigt er sich un-
ränderlich und giebt auch nichts Flüchtiges.

In der Pincette ist er ziemlich leicht zum klaren Glase
hmelzbar, das jedoch nicht blasenfrei wird; auch färbt er
bei die äussere Löthrohrflamme stark gelb von seinem Na-
ongehalt.

In Borax löst er sich in Pulvergestalt ziemlich leicht auf und ertheilt dem Glase im Oxydationsfeuer eine Farbe, die in der Wärme bräunlich-gelb, nach der Abkühlung roth, ein wenig in's Violette fallend, erscheint. Nach kurzem Reductionsfeuer verschwindet die rothe Farbe, und das Glas erscheint, so lange es warm ist, gelb und wird unter der Abkühlung beinahe farblos (Mangan und Eisen). — In Phosphorsalz löst er sich in Pulvergestalt, mit Hinterlassung von Kieselerde, ziemlich leicht zu einem gelben Glase auf, welches unter der Abkühlung seine Farbe verliert und opalartig wird. — Mit Soda schmilzt das Pulver unter Aufbrausen zur klaren Perle, die aber während des Abkühlens undurchsichtig und grau wird. Auf Platinblech zeigt es starke Manganreaction. — Wird eine grössere Menge des feinen Pulvers mit Soda und Borax geschmolzen, so erhält man ein klares, von Eisenoxydul grün gefärbtes Glas, in welchem bei der Zerlegung auf nassem Wege auch Kieselerde, Thonerde und Kalkerde nachgewiesen werden können.

Das Mineral besteht demnach aus *Kieselerde*, *Thonerde*, *Magnesia*, *Kalkerde*, *Mangan* und *Eisen* in ziemlicher Menge, auf welcher Oxydations-Stufe, lässt sich vor dem Löthrohre nicht nachweisen, wahrscheinlich auf der niedrigsten Stufe, und *Natron*. Plattner.

Begleiter und Vorkommen.

In Gesellschaft des manganischen Epidots oder piemontischen Braunsteins, Quarzes, Glimmers findet sich der *Violan* zu St. Marcel in Piemont. Er soll jedoch sehr selten sein.

7. *Tombaziner Markasit oder Tombazit.*

Mit dem Namen *Markasit* belege ich jenes ausgedehnte Genus der Kiese, welches bei metallisch gelber, weisser oder licht grauer Farbe, tesserale Krystallisation mit hexaëdrischer Primärform zeigt und in den Graden der Härte zwischen 5 und 8 oscillirt. Es gehören dahin der Eisenkies, der leichte Glanzkobalt aus Siegen, der schwere Glanzkobalt aus Scandinavien, der Speiskobalt, der Nickelglanz etc. und andere Mineralien. In dieses Genus fällt auch das hier charakterisirte neue Mineral, welches seinen Namen von der tombackgelben, d. i. bronzegelben Farbe erhalten hat.

Mineralogische Charaktere.

Farbe, bronzegelb (von der des Magnetkieses nicht zu unterscheiden). Zuweilen gelblich-braun angelaufen.

Strich, schwarz.

Gestalt, derb und eingesprengt, selten in eingewachsenen Hexaëdern mit abgestumpften Kanten, dabei fast stets im Innern porös. Primärform: Hexaëder. Spaltbar, hexaëdrisch, ziemlich deutlich, wenn keine Unterbrechung durch muscheligen Bruch stattfindet.

Ziemlich leicht zerspringbar, wahrscheinlich wegen Porosität.

Spröde.

Härte = 5 bis 6.

Specifisches Gewicht = 6,637, als gröbliches Pulver.

Nicht magnetisch.

Auf den ersten Blick zeigt das Mineral die höchste Aehnlichkeit mit dem Magnetkiese, mit dem es auch gleiche Härte besitzt, jedoch die hexaëdrische Spaltbarkeit und das specifische Gewicht führt bald auf den Unterschied; jene ist etwa so deutlich als beim synthetischen Markasit oder Nickel-Glanz. Etwas ähnlich ist das Mineral auch dem Rothnickelkies.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts unterlag übrigens besonderer Schwierigkeit, denn nicht allein waren die meisten Bröckchen porös, sondern es erschienen auch wieder die Wände der Poren mit etwas Nickelgrün (arsensaurem Nickeloxydhydrat) ausgekleidet. Die Bröckchen wurden daher zerkleint, wohl abgerieben und abgewaschen, sodann getrocknet, endlich sorgfältigst unter der Loupe ausgelesen, um ein brauchbares Resultat zu erhalten, dem ich jedoch noch nicht ganz trauen darf, weil die angewendete Quantität auch eine sehr kleine war.

Chemische Charaktere.

In das erwähnte Genus der Markasite gehören nur Bi- und Trisulfurete und Biarseniete des Eisens, Nickels und Kobalts. Die Sulfurete haben die silberweissen und gelben Farben mit den niedrigern Gewichten, die Arseniete hingegen die zinnweissen und grauen Farben mit den höheren Gewichten. Nur von der Verbindung des Nickels mit Arsen als Singuloarseniet im Rothnickelkies war es bekannt, dass er eine gelblich-rothe

Farbe zeigt, hiernach war es sehr wahrscheinlich, dass das Mineral aus Nickelarseniet und Nickelsufuret und zwar als Biarseniet zusammengesetzt sei. Diess hat Herr Gewerken-Probirer Plattner, von dem das folgende chemische Verhalten ermittelt wurde, bestätigt, und es fehlt nur noch eine letzte quantitative Bestimmung der Bestandtheile.

In einer an einem Ende zugeschmolznen Glasröhre bis zum Glühen erhitzt, giebt der tombazine Markasit, ohne zu decrepitiren, zuerst ein wenig Wasser und dann ein Sublimat von krystallinischer arseniger Säure, er schmilzt in dieser Hitze nicht und verändert auch seine Farbe gar nicht. (Das Wasser rührt jeden Falls von noch anhängenden Theilchen des Nickelgrüns her.) — In einer an beiden Seiten offnen Glasröhre giebt er ebenfalls ein wenig Wasser, dann einen nicht unbedeutenden Beschlag von arseniger Säure und später auch etwas schweflige Säure, die sowohl durch den Geruch als auch durch ein befeuchtetes Lackmuspapier-Streifchen erkannt wird. Das eingelegte Probestückchen zerfällt dabei nach und nach in ein gelbliches grobes Pulver, das unter der Abkühlung schmuzig apfelgrün wird.

Auf Kohle für sich schmilzt er unter Entwickelung von Arsendämpfen zur Kugel, deren Oberfläche mit apfelgrünem Oxyd (arsensaurem Nickeloxyd) bedeckt wird.

Wird eine nicht zu kleine Menge dieses Kieses mit Borax auf Kohle so lange im Reductions-Feuer geschmolzen, bis kein Arsen mehr entweicht, so erhält man ein farbloses Glas und eine Metallkugel, die sich unter der Abkühlung mit apfelgrünem Oxyd bedeckt; behandelt man hierauf die Probe eine Zeit lang mit der Oxydations-Flamme, so erscheint das Glas nach der Abkühlung nur braun vom Nickeloxyd. Entfernt man die zurückgebliebene, grün bedeckte Metallkugel von dem Glase und behandelt letzteres mit Zinn so lange im Reductions-Feuer, bis alles Nickel ausgefällt ist, so besitzt das Glas eine kaum merkliche, grünlich-braune Farbe. Schmelzt man dieses Glas auf Platindraht im Oxydations-Feuer um, so erscheint es in der Wärme grünlich und nach der Abkühlung ganz schwach blau; es sind demnach nur Spuren von Eisen und Kobalt vorhanden. In der bei der Schmelzung mit Borax im Oxydations-

Feuer zurückgebliebnen Metallkugel kann kein anderes Metall als Nickel und Arsen aufgefunden werden.

Dieser Kies besteht demnach aus Arsen, Nickel, wenigstens und ungefähr 41 Procent, und wenig Schwefel; von Kobalt und Eisen sind nur Spuren vorhanden, und das wenige Wasser, das gefunden ward, kann der Mischung nicht eigentlich angerechnet werden. Plattner.

Hiernach erscheint der tombazine Markasit dem synthetischen Markasit (oder Nickelglanz, Graunickelkies) chemisch nahe verwandt, es ergiebt sich jedoch zugleich, dass bei diesem, wie die Farbe lehrt, Eisen ein wesentlicher Bestandtheil mit sei, was auch die chemischen Analysen besagen.

Begleiter und Vorkommen.

Der *tombazine Markasit* sitzt auf und in siderischem Carbon-Spath (Eisenspath) und wird zum Theil von dem synthetischen Markasit überdeckt. In den Poren und auf den Klüften bemerkt man öfters einen Anflug von Nickelgrün. Der Fundort ist die Grube Freudiger Bergmann zu Klein-Friesa bei Lobenstein im Reussischen Voigtlande. Ausdrücklich muss ich bemerken, dass auch gediegenes Wismuth von gleicher Farbe auf einer Lobensteiner Grube vorkommt. Nicht minder kenne ich von daher den glaukogenen Markasit (leichter Glanzkobalt, Kobaltkies, Schwefelkobalt), den thiodischen Pyrrotin (Gelbnickelkies *), Haarkies) und andre seltene Mineralien.

8. *Leberblende.*

Dieser einstweilen blos populäre Name wird für das damit bezeichnete Mineral in Analogie mit Leberkies und Quecksilberlebererz dann um so mehr geeignet erscheinen, wenn die unten folgenden chemischen Charaktere beleuchtet und verglichen sein werden.

Mineralogische Charaktere.

Farbe, wachs- und erbsengelb, fast gelblich, grau, leber- und nelkenbraun. Diese Farben erscheinen in zart concentri-

*) Zu populären Namen der vier nickelhaltigen Kiese habe ich nämlich folgende Namen vorgeschlagen: Rothnickelkies für den Kupfernickel, Graunickelkies für den Nickelglanz, der denn doch kein Glanz ist, Weissnickelkies für das rhombenprismatische Nickel-Biarseniet von Schneeberg und Gelbnickelkies für das eben erwähnte Mineral.

schen Streifen und gehen in einander über. Zuweilen schwarz angelaufen.

Durchscheinend bis schwach an den Kanten durchscheinend.

Strich, farblos bis blass gelblich-grau.

Traubige und nierenförmige Gestalten. Nach der gebogenen äusseren Oberfläche aus schaligen zusammengesetzten Stükken bestehend, meist stark mit einander verwachsen, aber durch gestreifte Farbenzeichnung wohl zu erkennen.

Bruch muschelig.

Nicht sonderlich schwer zerspringbar.

Härte = $4\frac{1}{2}$ bis 5.

Specifisches Gewicht = 3,687 Abänderung von Geier,
3,718 - - Marienberg,
3,777 - - Cornwall.

Fühlt sich etwas fettig an.

Die Abänderung von Geier giebt beim Zerschlagen einen sehr merklichen Geruch von Schwefelwasserstoff.

Uebrigens ähnelt die Leberblende Mineralien, denen sie in chemischer Beziehung sehr fern steht, nämlich dem Bernstein und dem polysphärischen Blei-Spath oder Polysphärit. Er kann jedoch sogleich von jenem durch das höhere, von diesem durch das niedere specifische Gewicht unterschieden werden.

Zwar steht die *Leberblende* der *Zinkblende* chemisch sehr nahe; allein da jene ein eben so ausgezeichnet porodisches als diese ein krystallisches Gebilde ist, so ergeben sich schon hier Unterschiede, die noch durch niedrigeres Gewicht der ersteren mehr hervortreten. Der schaligen dodekaëdrischen Zink-Blende steht zwar das neue Mineral auch im Aeussern etwas nahe, ich habe sie jedoch in der am ausgezeichnetsten schalig erscheinenden Abänderung von Hohengeroldseck noch immer krystallinisch und vom Gewicht = 4,037 gefunden. Mit der Schalenblende ist stets gemeiner Bleiglanz gemengt, den ich unter den Begleitern der Leberblende noch nicht habe wahrnehmen können.

Chemische Charaktere.

Zu der folgenden chemischen Untersuchung der Leberblende wurden die Abänderungen aus Cornwall und von Marienberg angewendet.

Im Glaskolben bis zum Glühen erhitzt, decrepitiren beide Exemplare stark und zertheilen sich zu einem groben Pulver, welches, während die Proben ein wenig Wasser und ein geringes Sublimat von Schwefel geben, sich ganz dunkelgrau färbt. Auch stossen die Proben einen Geruch aus, der anfangs entweichendem Schwefelwasserstoff angehört, der aber später dem Geruch des Steinkohlentheers ähnlich ist. Von dem Exemplar aus England ist der letztere Geruch jedoch weit weniger stark als der von dem Exemplar aus Marienberg.

In der offnen Glasröhre entwickeln beide Exemplare (in Pulvergestalt) ausser der erwähnten geringen Menge Wassers auch schweflige Säure, die sowohl durch den Geruch als auch durch Lackmuspapier erkannt wird. Das Pulver färbt sich beim Glühen nach und nach citronengelb und wird unter der Abkühlung gelblich-weiss. Das Marienberger Exemplar wird jedoch eher gelb als das aus England. Wird das gelblich-weisse Pulver mit Kobaltsolution befeuchtet und im Oxydations-Feuer durchglüht, so bekommt es unter der Abkühlung eine grüne Farbe, wodurch die Gegenwart von Zink angezeigt wird.

Auf Kohle zeigt sich das Pulver beider Exemplare unschmelzbar. Im Oxydations-Feuer wird es leuchtend, lichter von Farbe und riecht dabei nach schwefliger Säure; im Reductions-Feuer vermindert es sich nach und nach an Volumen und beschlägt die Kohle mit Zinkoxyd.

In Borax und Phosphorsalz löst sich das durchglühte Pulver von beiden Exemplaren langsam zum klaren Glase auf, welches bei gewisser Sättigung unklar geflattert werden kann. Von dem Exemplar aus England erscheint das Borax- und Phosphorsalzglas von einem Eisengehalte gelb gefärbt; von dem Exemplare aus Marienberg hingegen zeigt nur das Boraxglas, so lange es warm ist, durch eine schwach gelbliche Farbe einen ganz geringen Eisengehalt an.

Mit Soda schmilzt das Pulver beider Exemplare auf Kohle unter Brausen sehr leicht zur Perle, die sich aber bald ausbreitet und nach und nach in die Kohle zieht, während sich das Zink verflüchtigt und als Oxyd auf die Kohle legt. Wird derjenige Theil der Kohle, in welchen die geschmolzene Masse eingedrungen ist, mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, so

verbreitet sich ein hepatischer Geruch von gebildetem Schwefelnatrium.

Von Chlorwasserstoffsäure wird das Pulver von beiden Exemplaren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas schon bei einer Temperatur von + 12° R. aufgelöst.

Aus obigem Löthrohr-Verhalten und aus dem Verhalten zur Chlorwasserstoffsäure geht nun hervor: dass die Hauptbestandtheile dieses Minerals Zink und Schwefel sind, und dass das Marienberger Exemplar weniger Eisen (wahrscheinlich im geschwefelten Zustande) enthält, als das aus England; auch scheint das Verhalten im Glaskolben, wobei das Mineral eine ganz dunkelgraue Farbe annimmt, während sich etwas Schwefel sublimirt und ein auffallender brenzlicher Geruch warzunehmen ist, einen Kohlenstoffgehalt zu verrathen.

Zur Ueberzeugung, ob die dunkel graue Farbe der geglühten Proben auch wirklich von einem Gehalt an Kohle herrühre, wurden mit dem Exemplar aus England folgende zwei Versuche unternommen.

1) Wurde ein Theil dieses grauen Pulvers, wie es bei dem Glühen des Minerals im Glaskolben erhalten wurde, mit gleichen Theilen Salpeter zusammengerieben und das Gemenge im Platinlöffel über der Spirituslampe erhitzt. So wie der Löffel zu glühen anfing, verpuffte das Gemenge fast eben so rasch wie Schiesspulver. (Gewöhnliche Zinkblende — ungeglüht, oder im Glaskolben geglüht, — verpufft mit gleichen Theilen Salpeter nur erst bei einem geringen Zusatz von Kohle mit dieser Heftigkeit.)
2) Wurde ein Theil dieses grauen Pulvers in einem Probirglase mit concentrirter Salpetersäure übergossen und das Glas von Zeit zu Zeit ein wenig erwärmt. Das Zink löste sich unter Entbindung von Stickstoffoxydgas auf, und der grösste Theil des Schwefels blieb mit graulichschwarzer Farbe zurück. Die Auflösung wurde hierauf mit Wasser verdünnt und vom Schwefel durch Filtration geschieden. Letzterer wurde mit Wasser ausgesüsst, bei weniger als + 80° R. getrocknet und in eine, an dem einen Ende zugeschmolzene, ziemlich enge Glasröhre geschüttet. Während die Glasröhre an dem zugeschmolzenen Ende über der Spirituslampe nach und nach bis

zum Glühen erhitzt wurde, sublimirte der Schwefel auf und hinterliess eine zusammenhängende poröse Kohle, die im Platinlöffel über der Spirituslampe bis auf einen geringen erdigen Rückstand leicht verbrannte.

Durch diese beiden Versuche, und namentlich durch den letzteren, wurde nun die Gegenwart von Kohlenstoff, welcher jedenfalls in dem Mineral an Schwefel gebunden ist, vollkommen nachgewiesen, und es lässt sich daher auch annehmen, dass das Mineral selbst aus *Schwefelzink* und *Schwefelkohlenstoff* bestehe und also ein Zinksulfocarbür sei, welches wenig Wasser und noch weniger Eisen enthalte. **Plattner.**

Dieses Resultat ist um so interessanter, als sich hieraus weiter ergiebt, dass die Beimischung von Kohlenstoff den krystallinischen Zustand des Schwefelzinks vernichtet hat und das specifische Gewicht herabzieht. — Dadurch schien sich ein ähnlicher Unterschied zwischen dem *Leberkies* und dem gemeinen Markasit oder Eisenkies feststellen zu lassen; denn auch jener Kies ist nach meinem Dafürhalten in seiner reinen Ausscheidung ein porodisches opalartiges Gebilde, und schon deswegen kein eigentlicher Kies. Wirklich gelang es Herrn Gewerken-Probirer **Plattner**, in dem Leberkies, der auf den Freiberger Gängen vorkommt (z. B. auf Beschert Glück, Neuglück und drei Eichen, Kurprinz und anderen Gruben mehr), ausser dem Schwefeleisen auch noch Schwefelkohlenstoff chemisch nachzuweisen, wie denn derselbe Gehalt bekanntlich aus den Leberkiesen der Braunkohlen vom Herrn Bergcommissionsrath **Lampadius** erhalten und entdeckt worden, was so wichtige Folgen gehabt hat. Und so wären denn auch die mannigfachen und sonderbaren Meinungen über die Nichtselbstständigkeit jenes Kieses aus dem Wege geräumt. Seine After-Krystalle sind höchst wahrscheinlich durch Umwandlung aus dem Magnetkiese entstanden. Doch sind dergleichen After-Krystalle nicht selten auch blos gemeiner Eisenkies. — Nimmt man hinzu, dass im charakteristischen Quecksilberlebererze (oder in der Carbon-Blende) keine Spur von krystallinischer Beschaffenheit wahrzunehmen ist, während dieselbe aus Schwefelmercur und Schwefelkohlenstoff besteht, so scheint der Kohlenstoff bei den Schwefelmetallen ein der Gestaltung der Krystalle feindseliger zu sein und nur porodische Gebilde her-

vorrufen zu können, was mit den Ansichten meines Freundes, des Oberbergrathes Fuchs, vollkommen übereinstimmt.

Begleiter und Vorkommen.

In den kuglichen Gestalten der *Leberblende* findet sich gewöhnlich ein Kern von gemeinem Eisenkies; auch barytischer Thiodin-Spath (Schwerspath) und Quarz kommen dabei vor. Der ältest bekannte Fundort ist die Grube Hochmuth bei Geier im Erzgebirge und neuerlich ist sie — zum Theil dem Bernstein sehr ähnlich — auf Himmelreich Erbstolln im Herbstgrunde zwischen Marienberg und Wolkenstein aufgefunden worden. Auch aus Cornwall erhielt ich ein Stück, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass es die Leberblende sei, welche in England den trivialen Namen Botryoidal-Zink führt.

XXXVI.

Agronomisch-chemische Versuche und Erfahrungen.

Von

W. A. LAMPADIUS.

I. Rückblick auf ältere Versuche und die durch dieselben gewonnenen Resultate.

Nachdem ich seit mehreren Jahrzehnten zahlreiche Versuche über die Anwendung verschiedener, theils nach meiner eigenen, theils nach der Angabe anderer Agronomen und Chemiker bereiteten künstlichen Düngmittel, vorzüglich der mineralischen, sowohl im Kleinen als auch im Grossen angestellt habe, so erscheint es zweckmässig, in gedrängter Kürze zu untersuchen, welche für den Feld-, Wiesen- und Gartenbau nützliche Resultate aus diesen Versuchen hervorgegangen sind. Ich werde dieselben daher im Folgenden, mit Hinweisung auf die bisher grösstentheils in diesem Journale erfolgten Mittheilungen, zusammenstellen.

1. Resultate, die Anwendung des Halsbrückner Düngsalzes betreffend.

Die Versuche und Erfahrungen über dieses, zuerst im Jahre 1800 nach meiner Angabe aus der Freiberger Amalgamirlauge bereiteten Düngmittels sind zu ersehen: in meinen

Beiträgen zur Erweiterung der Chemie und deren Anwendung auf Hüttenwesen, Fabriken und Ackerbau; Freib.1804. B. 1. S. 148 — 218, so wie in *Erdmann's Journ. f. technische und ökonomische Chemie; B. 8. S. 331 — 342* und in meiner *Lehre von den mineralischen Düngmitteln. Leipz. b. Barth. 1833. S. 35.*

Es hat sich dieses Düngsalz nun seit beinahe 4 Jahrzehnden als in der Landwirthschaft brauchbar bewährt, und es werden vermöge dieser Erfahrungen auch bereits ähnliche Compositionen in anderen Ländern bereitet. Obgleich sich dasselbe, vermöge meiner ersten Versuche (*s. S. 152 u. s. f. der oben angeführten Beiträge*) bei mehreren Frucht- und Getreidearten wirksam zeigte, so wird es doch vorzüglich angewendet:

a) Zur Beförderung des *Klee-*, *Esparcette-* und *Lucernenwuchses.* Es wird entweder nach der Einsaat dieser Futterkräuter aufgestreuet und untergeegget, oder noch häufiger wird es auf die jungen Futterkräuter im Frühlinge bei feuchter Witterung, oder nach dem ersten Hiebe aus dem Säetuche etwas dicker als Roggen aufgeworfen. Man streuet auf den Dresdn. Scheffel = 150 Quadratruthen gewöhnlich 1 bis 1½ Scheffel = 2 bis 3 Centn. dieses Düngsalzes aus.

b) Auf eben diese Weise auf *moosige Wiesen* ausgestreuet, verbessert es deren Graswuchs, und es erzeugen sich auf solchen nach mehrjährigem Gebrauch vorzüglich mit Wiesenklee und rothem Klee bestandene Gräser.

c) Bei dem Anbau der *Felderbsen*, der *Bohnen* und der *Wicken* zeigt es sich, besonders in feuchten fruchtbaren Jahren, höchst wirksam. Nachdem die Samen dieser Schotengewächse ausgesäet worden sind, streuet man 2 Scheffel = 4 Centn. des Halsbrückner Düngsalzes nach und egget sowohl die Samen als auch das Düngmittel unter.

d) In einigen Gegenden hat man dasselbe auch nicht ohne Erfolg bei dem Anbau der Kohlarten gebraucht, und vermöge einiger Versuche, z. B. durch Hrn. Kleeberg auf dem Gute Halsbach ohnweit Freiberg unternommen, befördert dasselbe auch das Wachsthum des Winterrübsamens. Die bei der Erbauung dieser Brassica-Arten anzu-

wendende Menge ist noch unbestimmt, dürfte jedoch auch nicht über 4 Centn. pro Scheffel steigen.

Die vorstehenden Resultate sind nicht allein durch meine eigenen Erfahrungen gewonnen, sondern durch die Angaben von Landwirthen aus den Gegenden von Nossen, Döbeln, Lommatsch, Stahrbach, Krossen, Mochau, Bornitz, Nimmtitz, Planitz, Krögis, Lobschütz, Mockritz, Stahna, Schönewitz, Knobelsdorf und mehreren andern, ja selbst aus der Umgegend von Bautzen bestätigt worden. Am sichersten wird das Gesagte aus der, aus den Acten gezogenen, Angabe der seit einer Reihe von Jahren von dem königlichen Siedewerke an der Halsbrücke jährlich abgesetzten Quantität des Düngsalzes sich ergeben. Es wurden verkauft:

Im Jahre

1801 —	500	Scheffel.	1819 —	2207	Scheffel.
1802 —	500	-	1820 —	2108	-
1803 —	800	-	1821 —	3233	-
1804 —	1120	-	1822 —	3136	-
1805 —	1211	-	1823 —	1596	-
1806 —	1200	-	1824 —	1958	-
1807 —	1368	-	1825 —	2433	-
1808 —	1344	-	1826 —	2465	-
1809 —	691	-	1827 —	2444	-
1810 —	1053	-	1828 —	2466	-
1811 —	1223	-	1829 —	3026	-
1812 —	658	-	1830 —	2336	-
1813 —	812	-	1831 —	2688	-
1814 —	1891	-	1832 —	2687	-
1815 —	2580	-	1833 —	2424	-
1816 —	2306	-	1834 —	2128	-
1817 —	2396	-	1835 —	1949	-
1818 —	3975	-	1836 —	2010	-
			1837 —	2025	-

In 37 Jahren 70,948 Scheffel u. ohngefähr dem Gewicht nach: 141,896 Centner.

Anmerkung. Wenn in einigen der vorbemerkten Jahre geringere Quantitäten von Düngsalz abgesetzt wurden, so lag dieses daran, dass nicht mehr von der Amalgamirlauge zur Düngsalzfabrication übrig blieb. Grösstentheils konnte man die Abnehmer nicht alle befriedigen, und so liefert uns denn die ehemals verloren gegangene Amalgamirlauge ausser dem Glaubersalze ein für die sächsische Landwirthschaft sehr nützliches mineralisches Düngmittel.

2. *Resultate der Versuche, die humussauren Verbindungen zum Düngen anzuwenden.*

Schon seit längerer Zeit wurden von mehreren Landwirthen Versuche, die humussauren Pseudomineralien, als Torf und ver-

witterbare Braunkohlen zum Düngen anzuwenden, angestellt. Es blieb jedoch grösstentheils bei Versuchen, welche mehr ungünstige als gelungene Resultate lieferten. So liess unter andern der verstorbene Gutsbesitzer Kanytzky zu Memmendorf in den Jahren 1801 und 1802 ohne Erfolg mit Torf düngen. Nachdem ich ihm vorgeschlagen hatte, mit dem Torfe zugleich Kalk einstreuen zu lassen, war der Erfolg etwas besser; indessen unterblieben weitere Versuche, bis Sprengel durch seine Untersuchungen nachwies, dass *freie* Humussäure dem Wachsthum der meisten Gewächse *nachtheilig* sei, und nur die an Basen gebundene, wirkliche Düngkraft zeigte, wie denn unter andern (*s. Kastner's Archiv f. Naturlehre. B. 7. H. 1. S. 168*) nachgewiesen wurde, dass humussaures Kali das Gedeihen des Weinstocks sehr befördere. Durch die Sprengel'schen Ansichten geleitet, fing ich nun zuerst im Jahre 1832 an, humussaure Verbindungen verschiedener Art, vorzüglich humussauren Kalk, Thon und humussaures Kali im Grossen zu bereiten und auf verschiedene Weise zum Düngen zu gebrauchen. Ich verweise, um diese Versuche und ihre Resultate nachzusehen, die Leser auf *Erdmann's J. f. techn. u. ökonomische Chemie. B. 15. S. 290, B. 18. S. 249; ferner auf Erdmann's J. f. praktische Chemie. B. 3. S. 113, B. 5. S. 433, B. 9. S. 132 und B. 11. S. 427.*

Obgleich mir der grösste Theil dieser Versuche höchst befriedigende Resultate geliefert hat, so kann ich doch — da mir bis jetzt durch andere Landwirthe nur einzelne gelungene Versuche angezeigt worden sind — den Gebrauch humussaurer Düngmittel noch nicht als allgemein ausgeführt betrachten. Ich kann daher hier nur die Resultate meiner eigenen Erfahrungen aufstellen, sehe aber mit vieler Hoffnung einer baldigen Verbreitung dieser Düngmethode, namentlich in unserm Erzgebirge, entgegen, wie denn z. B. Hr. Oekonomierath Geyer auf Langerinne ohnweit Freiberg im laufenden Jahre bedeutende Mengen der humussauren Compositionen nach meiner Angabe bereiten liess, und dieselben in dem Jahrgange 1838 — 1839 bei dem Baue von Winter- und Sommerfrüchten anwenden wird. Am 27. September fand ich, dass auf den Feldern von Langerinne bereits 6 Scheffel Winterkorn, mit der torfhumus-

sauren Composition angedüngt, ausgesäet waren, und dass das Korn sehr kräftig aufgegangen war.

Die Resultate meiner bisherigen Versuche mit humussauren Verbindungen, mehrentheils aus 307 Pf. Torfabfall, 30 Pf. Mehlkalk, 30 Pf. Ziegelmehl und 20 Pf. Asche gemengt, bereitet, sind nun folgende:

a) Diese Composition bewirkt, gehörig zubereitet, so gut als gemischte thierisch-vegetabilische Stalldüngerarten, das Wachsthum aller bis jetzt damit gedüngten Gewächse auf *Feldern*, in *Gemüse*- und *Obstgärten* so wie bei der *Blumenzucht* in Töpfen, und kann daher *völlig die Wirkung des Stalldüngers* ersetzen.

b) Ihre düngende Kraft dauert auch mehrere Jahre *nachhaltend* in dem Boden fort.

c) Man wird sie in der Folge entweder für sich allein oder in Verbindung mit Stalldünger anwenden. Letzteres halte ich für das Beste, und es wird dadurch der Landwirth den Vortheil gewinnen, bei demselben Viehstande eine grössere Bodenfläche jährlich andüngen zu können.

Für diejenigen Gegenden, welche Streichtorflager (Schlammtorf, Moortorf) oder erdige auch verwitterbare Braunkohlenlager besitzen, *wird sich daher gewiss diese Düngung als sehr nutzbar erweisen.*

1. Resultate, die Anwendung des gebrannten Thones und anderer durchglühter erdiger Fossilien betreffend.

Seitdem schon Cartwright und Andere die gute Wirkung des leicht gebrannten Thones auf die Vegetation nachgewiesen hatten, trat bekanntlich Alexander Beatson auf und versprach in seiner Schrift: *Neues Ackerbausystem* (aus dem Engl. 1828 durch Haumann übersetzt), die Anwendung des Mistes, Kalks und der Brache durch den Gebrauch des gebrannten Thones in der Landwirthschaft überflüssig zu machen. Nachdem ich nun diesen Vorschlag Beatson's in nähere Untersuchung genommen, und in *Erdmann's Journ. B. 5. S. 33, B. 6. S. 347, B. 8. S. 393, B. 13. S. 298, B. 15. S. 296;* ferner in *Erdm.-Schweigger-Seidel's Journ. f. pr. Chemie; B. 1. S. 356, B. 2. S. 376, B. 3. S. 122, B. 4. S. 445, B. 9. S. 129*

zahlreiche Versuche und deren Resultate über die Wirkung des gebrannten Thones mitgetheilt habe; auch mehrere andere, wie Sprengel, v. Schindler, Zierl und verschiedene Landwirthe hiesiger Gegend, als: Richter, Nötzold, Geyer, Zschokke u. a. sich der Prüfung des Beatson'schen Vorschlags unterzogen haben, haben sich folgende Hauptresultate ergeben:

a) Mässig gebrannte Thonarten, leicht gebrannter Lehm, das Mehl mürber Ziegel, gelinde durchglühte Thonkiesel-Fossilien, wie Thonschiefer, Thonstein, Thonporphyr, selbst gemengte, wie Gneis, Granit u. m. andere, die thonkieselreichen Aschen der Steinkohlen, Braunkohlen und der Torfarten befördern allerdings das Pflanzenwachsthum. Da aber ihre Wirkung sich nur vorzüglich in solchen Bodenarten zeigt, welche noch Antheile von Humus und Humussäure enthalten, so kann durch deren Gebrauch der des Mistes und der Brache nie überflüssig gemacht werden. Da ferner die Gewächse auch mehr oder weniger Kalkerde zu ihrer Ernährung bedürfen, so kann diese Düngungsart auch den Gebrauch des Kalkes nicht verdrängen.

b) Es hat demnach der Landwirth ein neues Hülfsmittel erhalten, welches er neben einer mässigen Düngung mit Mist und neben der Anwendung anderer Mineraldüngungen, als Kalk, Knochenaschen, Düngsalzen u. a. m. *vortheilhaft mit anwenden*, und dadurch grössere Flächen wie gewöhnlich andüngen, auch zur Vermehrung des Ertrages seiner Felder gelangen kann. Er hat nun diese oder jene der genannten Fossilien oder Aschen, je nachdem es ihm die Umgegend darbietet, zu wählen, hat aber vorzüglich zu beachten, dass die anzuwendenden Substanzen nicht bis zum Sintern oder Verglasen erhitzt worden sind. Wenn ich übrigens hier der Stein- und Braunkohlenaschen, sowie der Torfaschen mit Erwähnung thue, so verstehe ich unter diesen nicht diejenigen, welche vermöge eines starken Gehaltes an Gips und phosphorsaurem Kalk, schon in geringer Menge angewendet, düngen und den Graswuchs befördern, sondern nur die thonkieselreichen.

c) Die Wirkung der unter a genannten Substanzen wird nur wahrnehmbar, wenn man sie in bedeutender Menge ausstreuet. Auf 1 Dresdn. Scheffel Fläche = 150 □ Ruthen sind, je nachdem der Boden lockerer oder dichter ist, 8 bis 12 Scheffelmaasse der Thondüngmittel zu rechnen.

d) Je nachdem es die Umstände erfordern, kann man die Thondüngung unter folgenden Modificationen anwenden, als 1) bei frischer Andüngung mit Stallmist von diesem weniger nehmen und daneben zugleich die Thondüngung mit einstreuen, oder 2) dieses Hülfsmittel im 2ten oder 3ten Jahre nach der ersten gewöhnlichen Andüngung dem Boden eineggen, oder 3) dasselbe zu den verschiedenen Arten der Composts mit zuschlagen.

e) Auf Wiesen- und Kleefelder hat das Ausstreuen der gebrannten Thonarten keinen nützlichen Erfolg gezeigt.

f) Wenn vom Brennen einer Ackererde selbst die Rede ist, so versteht es sich, dass nur ein *magerer*, ausgesogener Lehm- oder Thonboden auf diese Weise verbessert werden kann. Einen humusreichen Boden zu durchglühen, würde offenbar die Zerstörung der vorzüglichsten Pflanzennahrung nach sich ziehen. Ein anderes ist es mit dem Moor- oder Heidebrennen, durch welches man absichtlich einen schlechten übermässig humussauren Boden verbessern will.

So geht denn aus den über Thondüngung gewonnenen Resultaten so viel hervor, dass dieselbe als Nebenhülfsmittel des Acker- und Gartenbaues sehr zu empfehlen ist. Die Wirkung der gebrannten Thonfossilien und thonkieselreichen Aschen ist übrigens zu erklären: 1) durch Aufhebung des Hydratzustandes, wodurch die Thonerde leichter von der Humussäure aufgenommen und humussaurer Thon den Pflanzen zugeführt wird; 2) durch Ammoniakbildung des feucht liegenden gebrannten Thones; 3) durch höhere Oxydation; 4) durch Nebengehalt der Thonarten und Aschen an Kali, Natron und zuweilen auch anderen Salzen. Unentschieden bleibt es noch, ob man annehmen darf, dass bei dem Brennen von den erdigen Massen selbst Licht- und Wärmestoff aufgenommen werde.

4) Resultate, die versuchte Anwendung des Knochenmehls betreffend.

Die erste Anlegung von Knochenmühlen in England und die daselbst eingeführte Düngung mit Knochenmehl hat in Deutschland und andern Ländern Veranlassung zu ähnlicher Bearbeitung und Benutzung der Knochen gegeben, und dennoch ist dieses Hülfsmittel wegen mancher Widersprüche bei uns namentlich noch nicht allgemein eingeführt worden. In mehreren der Versammlungen deutscher Landwirthe wurde dieser Gegenstand in Berathung gezogen. Mehrere sprachen sich für die Nützlichkeit desselben aus, andere hingegen hatten entweder keine sonderliche Wirkung der Knochenmehle wahrgenommen oder beklagten sich, dass die Düngung mit demselben Maden und Gewürme in dem Boden erzeuge. Ich habe mich — meinen Erfahrungen zufolge — stets an die Classe der erstern anschliessen müssen, wie es meine Mittheilungen in *Erdm. J. f. t. u. ök. Ch. B. 1. S. 23 — 28* des Nähern nachweisen. Da mich übrigens an der Fortsetzung solcher Versuche der Mangel an Knochenmehl in hiesiger Gegend abgehalten hat, so kann ich nur als wahrscheinlich Folgendes über die so verschieden angegebenen Resultate aussprechen:

a) Gutes Knochenmehl muss seines bedeutenden Gehaltes an thierischem Stoff (Gallerte) wegen, nothwendig düngen, wenn dieser Bestandtheil in zersetzender Fäulniss begriffen den Pflanzen zugeführt wird; auch muss dessen Gehalt an phosphorsaurer Kalkerde dem Pflanzenwachsthum zuträglich sein.

b) Soll dasselbe in Vergleichung mit andern animalischen Düngungen gebraucht werden, so muss auch die Quantität des auszustreuenden einer gleichen Menge des thierischen Stoffes, welchen der Stallmist enthält, entsprechen. Wenn man, wie es hie und da versucht wurde, dasselbe, um Kosten zu ersparen, nur dünn ausstreuet, so kann es natürlich wenig wirken. Um 1 Fuder Dünger, welches z. B. 5 Centn. völlig trockne Masse enthält, zu ersetzen, sind wenigstens 2 Centn. Knochenmehl erforderlich. Ich nahm zuerst eine dem gemischten Stalldünger gleiche Wirkung wahr, wenn ich anstatt 12 zweispänniger Fuder Kuhdünger, 5 Scheffel = 11 Centner

Knochenmehl anwendete. Nach diesem Maassstabe lässt sich nun ohngefähr der Preis berechnen, zu welchem man dasselbe noch mit Vortheil benutzen kann.

c) Das völlige Misslingen der Anwendung von Knochenmehl, welche einige Landwirthe wollen beobachtet haben, dürfte wohl in der schlechten Beschaffenheit der Art der angewendeten Knochenmehle selbst zu suchen sein. Hat man sehr lange im Freien gelegene, durch Atmosphärwasser schon ausgelaugte Knochen zu dessen Bereitung verwendet, oder dasselbe aus Fabriken bezogen, in welchen durch Behandlung der Knochen mit Salzsäure und Wasserdämpfen die Gallerte bereits extrahirt wurde, so hat man keine organische Pflanzennahrung mehr, sondern nur phosphorsaure Kalkerde, gleich der Knochenasche, in demselben zu suchen.

d) Was die Entstehung von Maden und Gewürmen bei der Knochenmehldüngung betrifft, so scheint diese besonders in der ersten Periode der Zersetzung der Gallerte stattzufinden, und es dürfte daher gerathen sein, das Knochenmehl, ehe man es dem Acker übergiebt, zuerst mit Laub und andern vegetabilischen Abgängen vermengt (s. meine Versuche in *Erdm. Journ. B. 1. S. 20*) eine Zeitlang liegen zu lassen. Man erhält dadurch einen kräftigen thierisch-vegetabilischen Dünger, bei dessen Gebrauch in meinem Garten ich nie die Entstehung von Ungeziefer wahrgenommen habe.

Allem diesen zufolge kommt es daher auf die Güte des Knochenmehles, auf den Preis desselben und auf die Art der Anwendung desselben an, um demselben einen Platz unter den ökonomisch vortheilhaften Düngstoffen anzuweisen.

Aus den vorstehenden Rückblicken geht nun unbezweifelt hervor, dass dem Landwirthe nach den verschiedenen Localitäten seiner Aecker, Gärten und Wiesen, durch die bisherigen Versuche mehrere neue Hülfsmittel zur Vervollkommnung seiner Oekonomie dargeboten worden sind, und er wird dieselben bei richtiger Einsicht in Verbindung mit andern mineralischen Düngmitteln, als Kalk, Mergel, Seifensiederasche und mehreren Salzen, vortheilhaft anwenden können. Dabei gehe man aber von der Voraussetzung ab, als könne man mit einem

er Hülfsmittel, z. B. mit gebranntem Thone, alles leisten. ie Pflanzen bedürfen, ausser der organischen, viele andere icht organische Nahrung, welche man ihnen im Boden, den Vurzeln, darzubieten bemüht sein muss.

I. Mittheilung der Resultate der schon früher angefangenen agronomisch-chemischen Versuche des Jahrgangs 1838.

Indem ich die Leser dieses Journals ersuche, zu der eurtheilung des Fortganges der bereits in früheren Jahren ngefangenen Versuche, *eben dieses Journal, B. 11. von S. 427 is mit S. 437* zur Hand zu nehmen, habe ich über die weier gesammelten Erfahrungen Nachfolgendes zu berichten.

. Weitere Erfahrungen, die Düngkraft der humussauren Verbindungen betreffend.

a) Die Beete, welche ich mit Humusdünger angedüngt und mehrere Jahre hindurch benutzt, im Jahre 1837 hatte brach liegen lassen, wurden im Herbste desselben Jahres wie das erste Mal von Neuem mit Humustorfdünger angedüngt, konnten aber, des spät eintretenden Frühlings wegen, zuerst den 9. Mai 1838, wie gewöhnlich, mit Lerchenkartoffeln belegt werden. Die Kartoffeln zeigten sich in diesem Acker Ende September sehr gut gerathen. Ich erhielt das Neunfache der ausgelegten Knollen; jedoch waren mehrere der Knollen durch die Ackermade, wie es auch bei andern in Stalldünger ausgelegten in hiesiger Gegend der Fall war, angefressen, und somit beginnt nun mit diesen Beeten ein neuer Cyclus des Fruchtwechsels.

b) Die Ackerfläche von 13060 Quadratfuss, welche mit 50 Scheffel im Jahre 1835 angedüngt worden war und zuletzt im Jahre 1837 (der ungünstigen Witterung wegen) einen spärlichen Halerertrag gegeben hatte, gab, als Brache im Jahre 1838 liegen bleibend, einen sehr ausgezeichnet guten Heuertrag, welcher offenbar Nachhalt der Wirkung des Humusdüngers bewies.

c) Der mit torfhumussauren Basen früher angedüngte Weinstock erfror von oben herab, trotz seiner Winterhülle von Stroh, bei der ausnehmenden Kälte des vergangenen Winters. Ich liess ihn im Anfange des Mais d. J. bis

auf die sich unten am alten Holze zeigenden Augen schneiden. Um die Johanniszeit begann derselbe neue Zweige zu treiben, und jetzt, Schluss Septembers, hat derselbe höchst kräftig bereits wieder seine alte Ausbreitung und Höhe erhalten. Dass die neuen Zweige weder Blüthen noch Früchte treiben konnten, versteht sich von selbst; allein der neue kräftige Wuchs des Stockes bestätigt die gute Wirkung des Humusdüngers und lässt ein neues Gedeihen desselben für die Folge hoffen. Uebrigens hatten alle hier in Freiberg an Häusern und Gartenmauern gezogenen Weinstöcke mit dem meinigen ein gleiches Schicksal des Erfrierens, und so kommt das Letztere nicht auf Rechnung der Humusdüngung.

d) Alle mit Humusdünger angedüngten Obstbäume, s. *B. 11. S. 429*, stehen *ausgezeichnet gut*. Vorzüglich werden von den Besuchern meines Gartens die Pflaumenbäume mit ihren ganz ungewöhnlich starken Trieben bewundert. Obst habe ich auf keinem dieser jungen Aepfel-, Pflaumen- und Franzobstbäume, eben so wenig als auf dem grössten Theile anderer Bäume hiesiger Gärten. Alle Hoffnungen auf Obst wurden uns durch die Nacht vom 10 — 11ten Mai *) bei 2,5° — 0 R., welche die Blüthen zerstörte, geraubt. Der schöne, gesunde Wuchs meiner mit Humusdünger versehenen Obstbäume verspricht indessen Nachfolger der Anwendung dieses Düngmittels.

2. *Fortgesetzte Beobachtungen über die Wirkung des salzsauren Kalks.*

Die 4 Beete von 8500 Quadratfuss Fläche, welche (s. d. *Journ. B. 11. S. 431*) 1837 zu vergleichenden Versuchen über die Wirkung des salzsauren Kalks mit Kartoffeln bestellt wurden, liess ich für das Jahr 1838 mit Hafer besäen und erhielt folgende Resultate:

a) Das ganz ungedüngte Beet Nr. 1. gab einen sehr spärlichen, kurzen und dünnstehenden Hafer, welcher bei dem Ausdrusch nur das dritte Korn der Aussaat wieder gab.

*) Siehe weiter unten Abschnitt IV.

b) Das mit Kalkmehl allein gedüngte Beet No. 2. gab einen Mittelhafer und das $4^1/_2$fache der Aussaat zurück.

c) Das mit Kalkmehl und salzsaurem Kalk zugleich versehene Beet No. 3. gab ein kaum merklich besseres Resultat, nämlich etwas höher gewachsenen Hafer und das 5fache der Aussaat.

d) Das mit gemischtem Stalldünger angedüngte Beet No. 4. gab einen ausgezeichnet schönen Hafer, kräftig und hoch von Stroh und bei dem Ausdreschen das $6^1/_2$fache der Aussaat.

Es hat sich daher weder bei dem Kartoffelbaue im Jahre 1837, noch bei dem Haferbau im Jahre 1838 der salzsaure Kalk in Vergleichung mit dem Kalkmehl allein nicht sonderlich ausgezeichnet. Wahrscheinlich würde dessen Wirkung kräftiger gewesen sein, wenn ich denselben auf mit Mist gedüngtem Felde zugleich ausgestreuet hätte. Ueber dessen Düngkraft in Verbindung mit Stallmist sollen nun 1839 weitere Versuche angestellt werden *).

III. Neuere Versuche im Jahrgange 1837 — 1838.

1. Düngversuche im Kleinen mit einer Thonart von Deubnitz im Meissner Kreise.

Hr. Oekonomiecommissär Schmidt, Besitzer eines Vorwerks zu Deuben, hatte 1837 eine Thonart aufgefunden, über deren Gebrauch er mich um Rath fragte. Ich fand, dass dieser Thon zu Steingutgeschirren sich gebrauchen liesse, schlug aber auch dessen Gebrauch als Düngmittel vor. Diese Thonart gab

*) Was die mit diesem Hülfsmittel durch Hrn. Oekonomierath Geyer 1837 angestellten Versuche betrifft, so hat mir derselbe gefälligst angezeigt, dass ein Stück Acker, welches, 1836 angedüngt, Kartoffeln getragen hatte, in zwei Hälften abgetheilt, auf die eine Hälfte 3 Scheffel Mehlkalk allein, und auf die zweite 4 Scheffel Mehlkalk mit 4 Pf. Salzsäure zu 42 p. C. Säuregehalt vermengt, bekam und mit Sommerroggen besäet wurde. Der Stroh- und Körnerertrag war auf beiden Ackerflächen fast gleich, jedoch auf Nr. 2. ein wenig grösser. Wenn nun der Scheffel Kalkmehl 12 gl. und das Pf. Salzsäure nur 2 gl. höchstens zu stehen kommt, so sind auf der Ackerfläche, welche salzsauren Kalk bekam, 1 Thlr. 16 gl. erspart worden. Da dieses Resultat wichtig genug erscheint, so wird Hr. Oekonomierath Geyer diese Andüngung weiter mit verschiedenen Abänderungen versuchen.

sein, da überdiess seine grosse Leichtigkeit den Transport sehr begünstigt. Der Berliner Scheffel desselben wiegt 97 Pf., und der des gewöhnlichen Düngsalzes der Salinen $1\frac{1}{2}$ Centner.

Erfahrungen berechtigen mich anzunehmen, dass die Düngungsfähigkeit der neuen Masse die des gewöhnlichen Düngsalzes um das Vierfache übersteigt, so wie auch sein geringer Preis = 5 Sgr. der Berliner Scheffel, eine grössere Consumtion gestattet. Gewöhnliches Dürrenberger Düngsalz kostet 10 Sgr. der Scheffel. Der fein pulverige Zustand meines Düngmittels erlaubt auch dessen gleichförmige Vertheilung auf der Ackerfläche eben so gut als die des gewöhnlichen Düngsalzes. Ich brauche kaum noch anzuführen, dass eine *vorsichtige* Düngung *) mit dieser Masse nothwendig ist, da ihr grosser Salzgehalt, wie ich diess auf mehreren meiner Aecker bemerkt habe, zerstörend wirken würde, wenn man dieselbe in zu grosser Menge anwenden wollte."

Die chemische Untersuchung dieses neuen Düngsalzes gab mir nun in 1000 Gewichtstheilen:

a) Adhärirendes bei 80 Grad R. verdampfbares *Wasser* 205,7

b) In kaltem Wasser lösliche Salze 226,3
enthaltend: *Kochsalz* 196,5, und sodann in absteigenden Verhältnissen: *schwefelsaures Natron*, *salzsauren Talk*, *salzsaures Kali*, *schwefelsauren Talk* und *schwefelsaures Kali*.

c) Durch siedendes Wasser ausziehbaren Gips . . 64,0

d) Durch Salpetersäure mittelst der Wärme auflösliche und zersetzbare erdige Theile 310,0
qualitativ untersucht, bestehend in absteigenden Verhältnissen aus: *Thonerde*, *kohlensaurer Kalk-* und *Talkerde*, *Eisenoxyd*, *phosphorsaurer Kalkerde* und *Manganoxyd*.

Lat. 806,0

nur grössere Fahrgefässe zu dessen Transportirung gebrauchen. Etwas anderes ist es mit der angezeigten höhern Wirksamkeit desselben in Vergleichung mit gewöhnlichem Salinendüngsalz, welches mehr Gips und Erden als Kochsalz enthält. L.

*) Man wird diese Thatsache durch meine weiter unten mitgetheilten Versuche im Kleinen betätigt finden. L.

Uebertrag	806,0
e) In Salpetersäure unauflöslichen zurückgebliebenen *Thonsilicat*	142,5
f) Fein zertheilte Kohle der Asche	50,0
	998,5
Verlust . .	1,5
	1000,0.

Die Bestandtheile a, b, und c grösstentheils, sind der Soole zuzuschreiben, und ein Theil von c der Braunkohlenasche. Die Bestandtheile d, e und f gehören, bis auf einen Theil des kohlensauren Kalks und Talks, nebst einer Spur von Eisenoxyd, welche aus der Soole sich abgesondert haben, der Braunkohlenasche an.

Wir finden mithin in diesem neuen Düngsalze einen grossen Theil der Mineralstoffe, welche die Pflanzen zu ihrer Nahrung bedürfen.

Versuche über die Düngkraft des neuen Düngsalzes.

Es wurden am 23. Jun. 1838 folgende Vegetationsversuche in 10 gewöhnlichen Blumentöpfen vorgerichtet und durch gehöriges Begiessen u. s. w. gehörig geleitet *).

No. 1. *Sommerroggen* in blosser Erde, welche, angedüngt im Jahre 1837, Kartoffeln getragen hatte.
- 2. *Sommerroggen* in derselben Erde mit 2 Gewichtsprocent des neuen Düngsalzes genau vermengt.
- 3. *Hafer* in blosser Erde wie No. 1.
- 4. *Hafer* in demselben Gemenge wie No. 2.
- 5. *Rother Klee* in der Erde wie No. 1.
- 6. *Rother Klee* in dem Gemenge wie No. 2.
- 7. *Roggen* in Erde mit 1 p.C. Düngsalz.
- 8. *Klee* in Erde mit 1 p.C. Düngsalz.
- 9. *Roggen* in Erde mit 0,5 p.C. Düngsalz.
- 10. *Klee* in Erde mit 0,5 p.C. Düngsalz.

Erfolge.

No. 1. ging den 27. Jun. auf und zeigte sich mit dem zweiten

*) Es stand zwar zu erwarten, dass die zu erziehenden Getreidearten, der spätern Aussaat wegen, ihre völlige Reife nicht im Freien erreichen würden; indessen konnte ich doch das Aufgehen und Wachsthum derselben beobachten, auch allenfalls ihre Reife durch Zimmerwärme beendigen.

Blatt grün am 2. Jul., wuchs und verblühte gut, ist aber heute, den 29. Sept., noch nicht völlig reif, doch mit guten schweren Aehren versehen.

No. 2. ging zuerst *gar nicht auf* und erst am 30. Jun. kamen einige spärliche Roggenpflanzen zum Vorschein, die sich aber bis heute nur kümmerlich und ohne Aehren erhalten haben.

- 3. war den 29. Jun. aufgegangen, wuchs sehr gut fort und steht jetzt in guten Stauden und Aehren.

- 4. Von den gesteckten Haferkörnern *war auch nicht ein einziges aufgegangen.*

- 5. ging sehr gut am 27. Jun. auf, wuchs sehr kräftig und setzte den 26. Sept. kleine Blüthenknospen an.

- 6. Von dieser Saat ging *kein einziges Korn auf.*

- 7. Von 10 gesteckten Körnern gingen 4 am 3. Jul. auf. Die Pflanzen zeigten durchaus einen kümmerlichen Wuchs und sind erst am 5. Sept. in kleine Aehren getreten.

- 8. Von den gesteckten 10 Haferkörnern gingen nur drei Stück am 5. Jul. blass von Farbe auf und die sich ärmlich bildenden Pflanzen waren im Monat August völlig verblichen.

- 9. Alle Samenkörner gingen am 27. Jun. *völlig kräftig* auf, wuchsen stets grünend mit gesunden Blättern fort. Am 5. Aug. entwickelten sich die Aehren und heute, den 29. Sept., stehen die Roggenpflanzen zwar noch blassgrün und unreif, aber mit schweren niederhängenden Aehren. Die Pflanzen übertreffen an Kräftigkeit noch die im Topfe No. 1.

- 10. war am 29. Jun. sehr gut aufgegangen, wuchs sehr kräftig fort und es steht der Klee am heutigen Tage, den 29. Sept., ganz vortrefflich und in anfangender Blüthe.

Es beweisen nun die vorstehenden Vegetationsversuche unwiderleglich: a) dass grosse Quantitäten des geprüften Düngsalzes die *Keim*- und *Lebenskraft* des Roggens, Hafers und Klees *völlig zerstörten;* b) dass ein mittelmässiges Quantum desselben immer noch *nachtheilig* auf das Keimen und die Entwicklung der beiden geprüften Gewächse einwirkte; c) dass

aber eine geringe Menge des Düngsalzes die Entwicklung und Ausbildung des Roggens und des Klees *bedeutend unterstützte.* Es wird daher durch diese Versuche nicht allein die oben angeführte Beobachtung des Hrn. O. A. Scharf bestätigt, sondern sie entsprechen auch frühern Beobachtungen Schübler's u. m. Andrer: dass Chlorsalze, in zu grossen Mengen dem Boden gegeben, dem Wachsthum der meisten Pflanzengeschlechter nachtheilig sind und nur geringe Mengen dieser mineralischen Düngmittel ausgestreut werden dürfen. Man wird daher auf den verschiedenen Aeckern, je nachdem sie selbst schon mehr oder weniger Chlorsalze enthalten, auf 150 sächs. Quadratruthen nicht mehr als 1, $1\frac{1}{2}$ bis 2 Scheffel sächs. des neuen Düngsalzes auszustreuen haben.

Und so verdient die im Vorstehenden abgehandelte neue Düngsalzbereitung alle Beachtung nicht allein der Landwirthe in der Umgegend von Dürrenberg, so weit es die Transportkosten in derselben gestatten, sondern auch der andern Salinen, denen überflüssige Soole und hinreichende Mengen von Braunkohlen- und Torfaschen *) zu Gebote stehen.

3. *Neuere Versuche über die Einwirkung der 4 in der Ackererde vorkommenden Erden auf die Vegetation.*

Bereits im Jahre 1798 unternahm ich (s. meine *Sammlungen chemischer Abhandlungen. Dresden 1800. B. 3. S. 189*) einige Versuche über die Fragen: ob die Erden, welche wir in den Pflanzenaschen finden, immer, wenn sie auch in verschiedenen Bodenarten gezogen wurden, dieselben in Hinsicht auf Qualität und Quantität sind? oder ob ihre Menge und Beschaffenheit nach der verschiedenen Beschaffenheit der Bodenarten sich abweichend zeigen?

Der Ausfall meiner damaligen Versuche entsprach der ersten Frage. Seit jener Zeit, und vorzüglich seitdem Sprengel als Grundsatz ausgesprochen hat, dass jede Pflanzenart sich nur die ihr zuträglichen unorganischen Bestandtheile aus dem Boden durch die Wurzeln aneigne, haben sich doch die Stimmen mehrerer Pflanzenphysiologen gegen diese Annahme erhoben. Da nun vor 4 Jahrzehnten die chemische Analyse

*) Es giebt mehrere Arten der Torfaschen, welche bekanntlich eine den Braunkohlenaschen ähnliche Mischung haben.

sich noch auf niederer Stufe der Vollkommenheit befand und ich mich nachmals durch möglichst genaue analytische Versuche von der Richtigkeit der einen oder andern Ansicht zu überzeugen wünschte, so entschloss ich mich zu einer nochmaligen Prüfung des fraglichen Gegenstandes und leitete am 30. Sept. dieses Jahres (1838) zuerst folgende neue Vegetationsversuche ein:

Ich liess zuvor ein Stück ausgesogenen Haferstoppelfeldes auf meinen Aeckern umgraben und mit gemischtem Stalldünger gehörig andüngen. Von dem umgegrabenen und geharkten Stück Feldes wurden 4 Beete, jedes zu $2\frac{1}{2}$ Fuss Breite und 8 Fuss Länge so abgetreten, dass die Zwischenwege 1 Fuss Breite haben und mithin ihre Gemengtheile gehörig von einander abgesondert sich befinden. Am 30. Sept. wurden nun auf jedes der Beete zuerst ausgestreut und gut durch die Harke 6 Zoll tief eingemengt: in No. 1. *5 Pf. höchst feines Quarzmehl;* in No. 2. *5 Pf. aus Alaun bereitete fein geriebene Thonerde;* in No. 3. *5 Pf. Kreidemehl*, und in No. 4. *5 Pf. kohlensaure Magnesia.* Darauf liess ich auf jedes Beet ein kleines Maass, welches 427 Gran fasste, Winterweizen aussäen und unterharken. Gegen das Ende des kommenden Jahres, nach beobachteter und beendigter Vegetation des Weizens, werde ich sodann sorgfältig die Asche der Wurzeln, der Halme, der Aehren und der Körner der erbauten Weizenarten analysiren und die Resultate dieser Analysen zu seiner Zeit in diesem Journale mittheilen.

IV. *Kurze Uebersicht der Witterung des Jahrgangs 1837 - 38 in Hinsicht ihres Einflusses auf die Vegetation in Freibergs Umgegend.*

Die Witterung des Herbstes und der Anfang des Winters 1837 waren dem Einsäen der Winterfrüchte und ihrem beginnenden Wachsthum sehr günstig. Wintergetreide, Klee und Rübsamen bekamen, gut bestockt, im December zuerst eine leichte Schneedecke. Mit dem Monat *Januar* trat strengere Winterkälte ein, und nur an einigen Tagen hielt sich das Thermometer in der Nähe des Gefrierpunctes und übrigens grösstentheils zwischen 5 bis 16° R. — O. Dabei fiel aber immer ein mässiger Schnee und es wurden mit diesem die Saaten gut gegen den Frost geschützt. Auch der Monat *Fe-*

bruar zeigte sich bis gegen das Ende streng kalt, oft zu 15 bis 18° — 0; jedoch wurden dabei die Felder niemals schneefrei. Das Regenmaass gab 1,185 Par. Zoll hoch Wasser als Schnee niedergefallen an. In diesen beiden Monaten waren allerdings die hiesigen Weinstöcke an Häusern und Mauern, sowie Wallnuss-, echte Kastanien- und Akazienbäume, wie es sich später zeigte, grösstentheils erfroren. Im ganzen Monat *März* wechselte die Temperatur zwischen 6° + und 2° —. Es thauete einige Male und Felder und Wiesen zeigten ihr wohlerhaltenes frisches Grün auf einige Tage, wurden aber öfters, wie z. B. den 10., 18. und 27. wieder mit Schnee bedeckt. Die grösstentheils als Schnee gefallene Wassermenge betrug 2,69 Zoll. An Feldbestellung war bei uns im März, des Schnees und der Nässe wegen, nicht zu denken. Zuerst am 9. *April* wurden unsere Teiche und die Gräben von Eis und Schnee befreit. Es zeigte sich, dass die Winterfrüchte sehr gut bestanden waren, und man konnte von nun an die Bestellung der trocknen Felder und Gärten anfangen. Diese Arbeiten wurden indessen noch oft durch Regen- und Schneeschauer unterbrochen, welche 2,8 Zoll hoch Wasser gaben. Die Hauptfeldbestellung mit Sommerfrüchten erfolgte nun zuerst während der ersten sehr heitern und warmen Tage des Monats *Mai*, an welchen die Temperatur in den Mittagsstunden gewöhnlich auf 16 bis gegen 19° + 0 stieg, wodurch denn die ganze Vegetation gehoben wurde und alles im Frühlingsschmuck grünte und blühete. In der Nacht vom 10. zum 11. Mai hingegen wurden viele Gewächse durch eine Kälte von 2,5° — 0 zerstört. Es erfroren alle Obstblüthen; die Blätter mehrerer Laubholzarten, die Spitzen des aufgehenden Sommergetreides ergelbten und die Blüthen des Winterrübsamens erfroren grösstentheils. Dabei war es merkwürdig, dass manche Rübsamenfelder, obgleich sie den erfrornen nahe lagen, vom Froste nicht ergriffen wurden. Der übrige Theil des Maimonats verhielt sich nun sehr kühl und nass, und es war die grosse Menge von 6,105 Zoll hoch Wasser gefallen, worunter sogar am 10. früh mit N. O. Wind, Wasserschnee zu sehen war. Der *Junius* zeigte jedoch mit etwas mehr Wärme bis zum 18. dieselbe Witterung, welche nur dem Klee- und Graswuchs förderlich, für das Gedeihen der Getreidearten aber zu

nass war. Vom 18. bis zu Ende des Monats war es fruchtbares Wetter, und die Wärme stieg oft über 20°. An den regenfreien Tagen vom 20. bis 26. wurde viel und schönes Heu bei uns eingefahren, und die Getreidearten erholten sich merklich durch die zum Theil trockne Wärme. Dieser Monat gab abermals die bedeutende Wassermenge von 6,05 Zoll Höhe. Der Monat *Julius* hielt sich bis zum 18. grösstentheils trocken, warm und zum Theil heiss, mit 20 bis 24° + Nachmittagstemperatur, wobei die Vegetation gute Fortschritte machte. Vom 18. bis zu Ende blieb es wieder kühl und regnerisch, und an Ernte, die im Niederlande mühsam und mit Auswachsen des Wintergetreides begann, war bei uns nicht zu denken. Die gefallene Wassermenge betrug 4,91 Zoll. In der zweiten Hälfte des Monats war die Temperatur in den Früh- und Abendstunden oft nur 5 bis 7° + 0. Auch der Monat *August* verhielt sich im Ganzen, mit Ausnahme einiger Erntetage, sehr kühl und regenreich. Es waren 4,1 Zoll hoch Wasser gefallen, und die Aussichten zur Ernte waren im Gebirge höchst traurig. Kaum dass hie und da vom 19. bis mit 22. etwas Wintergetreide eingefahren war. Der Hafer stand zwar gut, aber noch völlig grün oder halbreif. Endlich aber erschien die vortreffliche warme und trockne Witterung des *Septembers*. Die Wärme schwankte in den Mittagsstunden grösstentheils zwischen 12 und 20° + 0. Die häufig wehenden südöstlichen Winde trockneten die Aecker aus und reiften die Feldfrüchte, und es gab nun dieser Monat dem Gebirge reichlichen Ertrag an schönem Hafer und Grummet, Kleeheu u. dgl., sowie einen mittelmässigen von Sommerkorn, Sommerweizen und Sommerrübsamen; Kohlarten und Kartoffeln bildeten sich noch sehr gut aus, nur fand man die letztern häufig von der Ackermade angegriffen. Am Michaelistage sah man ziemlich die letzten Reste Hafer in der Freiberger Gegend einernten, und nur noch wenige grüne Haferfelder. Die im September und mehrentheils nur durch einen starken Regen am 10. gefallene Wassermenge betrug nur 1,74 Zoll. Die Kartoffelernte beginnt nun mit Anfang October, so wie die Winterfrüchte bereits grösstentheils dem Boden übergeben und kräftig aufgegangen sind.

XXXVII.

Ueber das Färbevermögen der verschiedenen Krappsorten.

Von

HEINRICH SCHLUMBERGER-HEILMANN.

(*Bulletin de la Société industr. de Mulhouse. No. 53 u. 54, p. 270.*)

Die königliche Akademie der Wissenschaften zu Brüssel hatte für das Jahr 1837 folgende Fragen aufgestellt:

„Wie gross ist die Menge des Farbstoffes in unsern Krappsorten, in Vergleich mit denen von Avignon und Seeland? Kann man aus inländischen Krappsorten dieselben Nuancen wie von ausländischen erhalten? Haben die alten Krappsorten Vorzüge vor den neuen, und worin bestehen diese Vorzüge?"

„Es soll ein zuverlässiges und leichtes Mittel angegeben werden, um die Verfälschung und die Qualität der Krappsorten zu erkennen."

Ich habe vorstehende Fragen durch diese Abhandlung zu beantworten gesucht und lege dieselbe auf den Wunsch sachkundiger Männer dem Vereine zur Beurtheilung vor.

Die von der Brüsseler Akademie aufgestellten Fragen theilen sich in vier Theile. Ich werde einen jeden derselben besonders untersuchen und mich zuerst in einige allgemeine Betrachtungen über die Krappsorten einlassen.

Die verschiedenen Varietäten dieses Handelsproductes unterscheiden sich wesentlich von einander, je nach dem Lande, aus dem sie kommen. Am meisten verbreitet und angewendet werden die Krappsorten von Avignon, Holland und der Levante, während die Krappsorten aus dem Elsass, aus Belgien, Schlesien, dem Bannate, vom Rheine u. s. w. in weit geringerer Masse verbraucht werden.

Da die Krappsorten alle von der Wurzel der *Rubia tinctorum* kommen, so muss ich annehmen, dass das, wodurch sie sich unterscheiden, das Product verschiedener Umstände ist, denen die Pflanze während der Vegetation unterworfen blieb. Das Klima, der Boden, die Zeit, während welcher die Wurzel in der Erde bleibt, der Wechsel der Jahreszeiten während des Wachsens, die Art, die Wurzeln zu trocknen, die auf die Zerkleinerung oder ihre Aufbewahrung verwendete Sorgfalt sind

die hauptsächlichsten Einflüsse, welche Unterschiede in dem Färbevermögen der Krappsorten erzeugen können.

Die Wirkungen, welche diese verschiedenen Umstände auf die Krappsorten äussern, sind: Ein grösserer oder geringerer Gehalt an Farbstoff und eine ebenfalls grössere oder geringere Solidität und Lebhaftigkeit der Farbe beim Färben.

Da jeder von den angeführten Umständen einen eigenthümlichen Einfluss auf den Gehalt der Wurzel an Farbstoff haben muss, so begreift man leicht, dass sich unter den aus verschiedenen Ländern kommenden Krappsorten zahlreiche Verschiedenheiten vorfinden müssen.

Nach meinen früheren Versuchen habe ich angenommen, dass die Unterschiede in der Solidität und Lebhaftigkeit der Krappfarben nur von der Natur des Bodens abhangen, in dem die Wurzeln angebaut worden waren. Da jedes Krappland zum Anbaue dieser Wurzel gewisse Districte anweist, deren Grenze oder Entfernung von einander nicht so bedeutend ist, dass die Natur der Bodenarten eine bestimmte Verschiedenheit zeigen könnte, so dürfen wir nur kleine Unterschiede in der Solidität und Lebhaftigkeit zwischen den Producten von derselben Varietät und aus demselben Lande erwarten. Dagegen finden wir zwischen den aus verschiedenen Ländern herkommenden Krappsorten sehr grosse, und um so mehr, je verschiedener die Zusammensetzung ihrer Bodenarten ist.

Erste von der Brüsseler Akademie aufgestellte Frage:

Erster Theil: „*Wie gross ist die Menge des Farbstoffes unsrer Krappsorten, in Vergleich mit denen von Avignon und Seeland?*

Dieser Theil der Frage, so wie sie aufgestellt ist, bestimmt nicht, ob eine theoretische Beantwortung derselben gegeben werden soll, d. h. eine Bestimmung der absoluten Menge des in diesen Krappsorten enthaltenen Farbstoffes, oder ob sie blos eine praktische Aufgabe sei, um das Färbevermögen der Krappsorten nach den jetzt in der Färberei üblichen Verfahrungsarten zu bestimmen.

Alle Färber wissen, dass man nach den jetzigen Verfahrungsarten in der Färberei einen Theil des Farbstoffes verliert, und es ist mehr als wahrscheinlich, dass dieser Verlust über die Hälfte beträgt.

Wirklich reicht es hin, die Krapprückstände, welche schon zum Färben gedient haben, mit einer durch Wasser verdünnten Säure zu behandeln, um ihnen die Eigenschaft zu färben von Neuem zu verleihen; sie geben aber keine sehr dauerhaften Farben mehr.

Ich werde noch oft im Verlaufe dieser Abhandlung Gelegenheit haben, Bemerkungen über die beträchtlichen Verluste zu machen, welche man bei der Krappfärberei erleidet.

Unser Verein, von der Wichtigkeit dieses Gegenstandes und von dem grossen Nutzen eines Färbeverfahrens überzeugt, das angemessener ist als das jetzt gewöhnliche, setzte vor zwei Jahren einen ausserordentlichen Preis von 28000 Franken auf ein Mittel aus, wodurch aus den Krappsorten ein Drittel Farbstoff mehr gezogen werden könnte. Ungeachtet des ansehnlichen auf die Beantwortung dieser Frage gesetzten Preises ist sie doch noch nicht beantwortet worden.

Nach dem, was wir eben gesehen haben, müssen in den Krappsorten zwei Mengen von Farbstoff betrachtet werden, die wirkliche oder theoretische, und die andre, die in der Färberei wirksame oder praktische.

Da die Brüsseler Akademie die Frage zu einem ganz industriellen Zwecke aufgestellt hat, will ich mich vornehmlich damit beschäftigen, die Menge des wirksamen Farbstoffes zu bestimmen oder das Färbevermögen der verschiedenen Krappsorten, was die Praktiker allein interessiren kann. Die Frage erfordert also eine Vergleichung zwischen den Krappsorten von Belgien, Holland und Avignon. Ich habe meine Versuche auch auf die aus dem Elsass erstreckt, so dass, wenn ich in meiner Arbeit vom Krapp im Allgemeinen spreche, diese vier Varietäten darunter zu verstehen sind.

Manche Umständen können, wie ich bereits bemerkt habe, dazu beitragen, dass die Menge des Farbstoffes in den Krappsorten verschieden ist, und diese Unterschiede kommen um so häufiger vor, je grösser der District in derselben Gegend ist, auf dem sich der Anbau und die Fabrication ausbreitet. Man kann nicht über die Gleichheit oder die Verschiedenheit des Färbevermögens zweier Krappsorten urtheilen, wenn man nicht mehrere Qualitäten jeder dieser Sorten zusammenstellt. Blos durch vielfältige Vergleichung derselben gelangt man dazu, die

Verschiedenheit des Ertrages des einen Landes gegen ein andres zu bestimmen.

Da der Krapp von Avignon und Seeland hinsichtlich seiner Qualitäten am verschiedenartigsten ist, habe ich aus jeder dieser Sorten zwölf Proben von verschiedenem Preise und verschiedenen Orten gewählt. Der Krapp aus dem Elsass und Belgien ist nicht so verschiedenartig, ich habe daher von jeder dieser beiden Sorten nur sechs verschiedene Proben genommen. Nachher habe ich mit allen diesen Krappsorten der Vergleichung wegen Versuche angestellt, indem ich vermittelst desselben Verfahrens Muster von demselben Kattun, die mit verschiedenen Beizen bedruckt und im Kuhmistbade auf die gewöhnliche Weise behandelt worden waren, färbte.

Das Färben und Aviviren dieser Muster wurde so vorgenommen, wie ich es früher beschrieben habe.

Ich fand, dass 12 Grammen Krapp von guter Qualität bei den zu meinen Versuchen genommenen Mustern volle und starke Nuancen erzeugten und die Beizen so gut sättigten, dass diese noch dunklere Nuancen mit Krappsorten erzeugen konnten, die an Farbstoff reicher sind; so dass ich überzeugt war, dass, da der ganze Krapp durch diese Beizen erschöpft wurde, die erzeugten Nuancen sein Färbevermögen ganz genau anzeigten.

Bei dem Färben mit dem Krapp aus dem Elsass, Seeland und Belgien setzte ich ein Zehntel seines Gewichtes von kohlensaurem Kalk, zu dem rosenfarbigen von Avignon ein Funfzigstel, der Palud wurde ohne Zusatz angewandt.

Es würde unnütz sein, die Resultate aller auf diese Weise den Versuchen unterworfenen Qualitäten von Krapp aufzuzählen. Es reicht hin, hier die von den hervorstechendsten Qualitäten, wie z. B. die von den besten, den mittleren und den schlechtesten Krappsorten jeder Art gegebenen Resultate aufzuführen.

Untersucht man die erhaltenen Muster, so bemerkt man sehr grosse Unterschiede in dem Färbevermögen verschiedener Qualitäten derselben Krappsorten; sie können zuweilen um mehr als 60 Procent von einander abweichen.

Vergleicht man die aus den verschiedenen Krappsorten gewählten besten Qualitäten mit einander, so findet man, so zu sagen, keinen Unterschied in der Intensität aller dieser Nuancen, so dass man mit aller Zuversicht schliessen kann, dass die

guten belgischen Krappqualitäten ein dem Färbevermögen der guten Krappqualitäten Avignons und Hollands entsprechendes Färbevermögen haben und dass die belgischen Krappsorten von erster Qualität beim Färben Nuancen geben, die eben so tief und eben so intensiv sind als die der besten fremden Krappsorten *).

Durch das Verfahren der Ausziehung des Farbstoffes, welches ich weiter unten zur Bestimmung der theoretischen Quantitäten des Farbstoffes, die in den Krappsorten enthalten sind, vorschlagen will, wird überdiess bewiesen werden, dass die guten belgischen Krappsorten eine absolute Menge von Farbstoff, gleich der der guten Krappsorten von Avignon, Holland und aus dem Elsass, enthalten.

Nach diesen Versuchen ist es ausser Zweifel, dass die in dem belgischen Krapp enthaltene Menge von Farbstoff der in dem Krapp von Avignon und Seeland gleich ist.

Zweiter Theil: „*Kann man von inländischen Krappsorten dieselbe Nuance wie von ausländischen erhalten?*"

Wir haben schon bemerkt, dass die Solidität und Lebhaftigkeit der Krappfarben von der Natur des Bodens abhängen, in dem die Wurzeln angebaut wurden. In meinen früheren Abhandlungen habe ich gezeigt, dass im Kalkboden die Wurzeln des Krapps sich eine gewisse Menge kohlensauren Kalkes aneignen, und dass während des Färbens der Krapp den Thonerde- und Eisenoxydbeizen einen Theil dieser Erdart abtrete und durch diese Verbindung die Dauerhaftigkeit der Krappfarben erzeuge. Dieser kohlensaure Kalk kann durch einen künstlichen Zusatz im Färbebade bei den Krappvarietäten ersetzt werden, die nicht im Kalkboden erbaut wurden.

Daher erzeugen die Krappsorten von Avignon, welche Paluds genannt werden, da sie von einem ausserordentlich kalkhaltigen Boden herkommen (er enthält über 90 Procent kohlensauren Kalk) unmittelbar dauerhafte Farben, während der Krapp aus dem Elsass, der im Allgemeinen in einem kieselerdehaltigen und nicht sehr kalkhaltigen Boden angebaut wird, beim Färben eben so tiefe Farben giebt, als der von Avignon,

*) Die ursprünglich nach Brüssel zur Preisbewerbung eingesandte Abhandlung war mit mehr als 400 gefärbten Mustern begleitet, um als Belege für die in dieser Arbeit aufgestellten Behauptungen zu dienen.

welche aber die Operationen des Avivirens nicht aushalten. Dieselben Krappsorten erzeugen bei einem angemessenen Zusatze von kohlensaurem Kalke während des Färbens eben so lebhafte und eben so schöne Farben, als die besten Krappsorten von Avignon, die Paluds.

In meinen vorigen Abhandlungen habe ich von dem holländischen Krapp, den ich in die Classe des Elsasser Krappes setzte, nur oberflächlich gehandelt. Ich musste also hier untersuchen, ob diese Abwesenheit des kohlensauren Kalkes auf alle holländische Krappsorten ausgedehnt werden könnte, und endlich, zu welcher Classe die belgischen Krappsorten gehören.

Der Boden von Hasselt, welcher zum Anbaue des letztern Krappes dient, so wie der Krappboden von Seeland zeigten bei der Analyse nur wenig kohlensauren Kalk. Als ich nachher beim Färben zwölf verschiedene Qualitäten von holländischem Krapp und sechs Qualitäten von belgischem probirte, erkannte ich leicht die Identität dieser Krappsorten mit denen des Elsasses, denn sie erfordern beim Färben alle ohne Unterschied einen ziemlich starken Zusatz von Kreide.

Ich stellte alle meine Versuche mit destillirtem Wasser an und setzte, wie ich es weiter oben gesagt habe, 2 Procent Kreide zu dem rosenfarbigen Krapp von Avignon, 10 Procent zu dem aus dem Elsass, Holland und Belgien, zu dem Krapp Paluds aus Avignon setzte ich aber keine zu. Dieser Zusatz muss natürlich je nach der Natur des zum Färben gebrauchten Wassers modificirt werden, indem die angegebenen Zusätze bei kalkhaltigem Wasser eine Verminderung erleiden und zuweilen selbst gar keine Kreide zugesetzt wird.

Dieser Zusatz von kohlensaurem Kalk neutralisirt gleich anfangs die freie Säure, welche die auf nicht kalkhaltigem Boden gewachsenen Krappsorten immer erhalten. Aber nur durch einen Ueberschuss von Kreide kann man den Farben Dauerhaftigkeit geben; weswegen die Krappsorten aus dem Elsass, Holland und Belgien einen so grossen Zusatz von diesem kohlensauren Kalke erfordern.

Vergleicht man die Resultate dieser Färbeversuche mit einander, so findet man, dass die Krappsorten Belgiens, des Elsass, Hollands und die rosenfarbigen von Avignon, wenn bei allen gehörig Kreide zugesetzt worden ist, eben so wohl als

die Paludssorten von Avignon ohne diesen Zusatz, nach den Operationen des Avivirens sehr schöne und glänzende Farben erzeugen, so dass zwischen diesen vier Krappvarietäten kein auffallender Unterschied stattfindet. Die bis jetzt vorgenommenen Versuche geschahen mit Kattun, der ein Muster mit weissem Grunde hatte, und sie liessen hinsichtlich der Lebhaftigkeit der Nuancen nichts zu wünschen übrig, zeigten mir aber auch hinreichend, dass bei diesem Fabricationszweige der belgische Krapp in dieser Hinsicht die andern Varietäten ersetzen kann. Es war aber angemessen, diese Thatsache durch Versuche mit verschiedenen Arten der Anwendung des Krapps noch allgemeiner zu machen. Wirklich wird der Krapp zum Färben sehr verschiedener Artikel gebraucht, für welche die Färber oft einer gewissen Qualität den Vorzug vor einer andern geben. Man wendet z. B. vorzugsweise Avignonkrapp bei dem Türkischrothfärben der Baumwolle, den Holländischen für seidene Foulards und viele andere Artikel an. Ich stellte in dieser Absicht mit denselben 4 Krappvarietäten vergleichende Versuche mit Türkischroth auf gefärbten und gebeizten Kattun an, den ich mit und ohne zugesetzte Kreide färbte. Diese Farben zeigten nach dem Krappen keine merkliche Verschiedenheit; als ich sie aber im verschlossenen Kessel avivirt und einige Tage auf die Wiese ausgelegt hatte, gab dieses Roth dieselben Resultate wie das bei dem vorher erwähnten weissen Grunde erhaltene, d. h. helles und mattes Roth mit Krapp aus Belgien, dem Elsass und Holland, ohne Zusatz von Kreide, und dagegen beim Zusatze von kohlensaurem Kalk ohne Unterschied starkes und lebhaftes Roth, welches dem durch unvermischten Krapp von Avignon erzeugten entsprach.

Bei der Seidenfärberei bemüht man sich vornehmlich, einen schönen weissen Grund, ein lebhaftes Scharlachroth und ein intensives Schwarz zu erhalten. Ich stellte einige Färbeversuche mit den vier Krappsorten an, wobei ich zu den Färbebädern Kleien setzte und zuletzt noch durch ein Kleienbad passirte, um den Grund zu bleichen.

Die hierbei erhaltenen Resultate waren ganz befriedigend und bewiesen mir, dass der belgische Krapp auf Seide Farben erzeugt, ähnlich denjenigen, welche man mit dem Krapp aus Holland, dem Elsass und Avignon enthält, sowohl hinsichtlich der

Bei dem Färben im Grossen habe ich oft bemerkt, dass hundert Kilogramme Krapp, der zwei Jahre in Tonnen gewesen war, 120 Kilogrammen von demselben Krapp gleich war, der blos zwei Monate in der Tonne gewesen war.

Wenn Krapp von mittelmässiger Qualität zehn Jahre lang in Tonnen aufbewahrt worden war, gab er nach dieser Zeit beim Färben gleiche Resultate, wie Krapp erster Qualität, ob er gleich wegen der dunkelbraunen Nuance, die er durch dieses Alter erhalten hatte, unverkäuflich geworden war.

Ich habe seit 14 Jahren Krapp in gehörig verkorkten Glasflaschen aufbewahrt, und dieses Pulver leistet beim Färben noch ganz gute Dienste.

Endlich, eine der überraschendsten Thatsachen, die ich in dieser Beziehung beobachtet habe, ist eine Zunahme von 80 Procent an Färbevermögen, die ich mit zehn Jahre lang aufbewahrtem Krapp von Avignon und dem Elsass erhalten habe. Ich hatte diesen Krapp vor seiner Aufbewahrung mehrere Tage lang an einem sehr feuchten Orte gelassen, so dass er bis zum Vierfachen seines Volumens aufquoll, nachher trocknete ich ihn wieder und bewahrte ihn so diese zehn Jahre in einer blos verkorkten Flasche auf. Er erzeugt jetzt, sieben Grammen auf den Quadratfuss genommen, eben so dunkle und gesättigte Nuancen als die vor zehn Jahren mit zwölf Grammen bei demselben Muster und einem eben so grossen Stücke Kattun erhaltenen.

Die getrockneten Wurzeln, oder die Alizari, erzeugen beim Aufbewahren Wirkungen, die denen des Krapppulvers ähnlich sind. Die Verbesserung zeigt sich bei ihnen noch eher, weil die Wurzeln gewöhnlich der Luft und Feuchtigkeit mehr ausgesetzt werden als der gepulverte und in Tonnen gebrachte Krapp. Wenn einige Schriftsteller den ganzen Wurzeln eine ziemlich schnelle Verschlechterung zuschreiben, so ist diess nichts Andres als eine Verschlechterung der schleimigen, zuckerhaltigen u. a. Substanzen, und nicht des Farbstoffes. Zwar kann ich nur Färbeversuche mit Wurzeln anführen, die acht Jahre lang auf einem Kornboden aufbewahrt wurden und aufgeschüttet waren, ohne zugedeckt zu sein.

Diese Wurzeln waren nach dieser Zeit beim Färben um 50

bis 60 Procent besser als zu der Zeit, wo sie noch neu waren, d. h. zwei oder drei Jahre nach der Ernte.

Diese Thatsachen beweisen hinreichend, dass der gepulverte Krapp eben so wie die ganzen Wurzeln über zehn Jahre aufbewahrt werden können und sich doch noch verbessern, wofern sie nicht ungünstigen Umständen ausgesetzt sind.

Ausser dem geringern Färbevermögen des neuen Krapps hat er auch noch den Nachtheil, dass er weit mehr in den weissen Grund schlägt. Dieser Unterschied ist vornehmlich bei den grünen Wurzeln und bei dem getrockneten und unmittelbar nach der Ernte angewandten gepulverten Krapp auffallend.

Nachdem die Vorzüglichkeit des alten Krapps jetzt gehörig dargethan ist, müssen wir die Ursachen davon untersuchen.

Obgleich der alte Krapp beim Färben bessere Dienste leistet als der neue, so können wir doch nicht annehmen, dass letzterer weniger Farbstoff enthalte als der erstere, oder dass der Farbstoff sich erst bei Aufbewahrung des Krapps bilde.

Untersucht man den ursprünglichen oder normalen Zustand des Farbstoffs in den Wurzeln unmittelbar nach der Ernte und verfolgt man mit Aufmerksamkeit die Behandlungen und die Veränderungen, welche die Wurzeln bis nach ihrer Anwendung zum Färben erleiden, so wird man darauf geleitet, der Wirkung der Luft und des Wassers (als Dampf oder als Feuchtigkeit), die beständig mit den Wurzeln in Berührung sind, einen bedeutenden Einfluss beizulegen.

Während des Trocknens, des Zerkleinerns und nach dem Einpacken in Tonnen befindet sich der Farbstoff beständig in Gegenwart dieser beiden Agentien, deren Einflüssen wir die Unterschiede zuschreiben wollen, welche offenbar zwischen dem neuen und dem alten Krapp bestehen.

Diese zwei chemischen Agentien beschränken ihre Wirkung nicht auf eine Modification des Farbstoffes, sie wirken zugleich auf die anderen Bestandtheile der Wurzel, welche bekanntlich auf das Färbevermögen des Krapps einen wesentlichen Einfluss haben.

Die physischen Veränderungen, welche der Krapp, vom Augenblicke seiner Ernte an, in Folge des Einflusses der Luft und des Wassers erleidet, hängen von folgenden Ursachen ab:
1) Durch die Wirkung der Luft oder des Sauerstoffes der Luft

wird der Farbstoff roth, während er in den frischen Wurzeln gelb war. 2) Durch die Wirkung des Wassers oder der Feuchtigkeit,

a) wird bewirkt, dass der gepulverte und in gut conditionirten Tonnen aufbewahrte Krapp einige Jahre an Gewicht zunimmt und die folgenden Jahre wieder abnimmt;

b) dass die Nuance dieses Krapps durch das Alter dunkel wird und zwar im Verhältniss seiner Gewichtszunahme. Diese Veränderung in der Nuance dauert noch fort, selbst wenn der Krapp an Gewicht abnimmt;

c) der Krapp ballt sich in den Tonnen zusammen und wird hart.

Hausmann, Chaptal und John bemerkten schon Wirkungen der Oxydation und Desoxydation des Farbstoffes des Krapps.

Dingler und Kurrer *) sagen, dass die Wirkung der Luft bei dem Krappfärben nothwendig sei, aber diese Schriftsteller geben weder einen Grund noch einen Beweis dafür an.

Chevreul **) schreibt dem Sauerstoffe der Luft einen merklichen Einfluss auf die Operation zu, vermittelst deren der Färber einen organischen, in Wasser löslichen Farbstoff auf die Zeuge befestigen will.

In demselben Artikel *S. 405.* sagt dieser Gelehrte: „Ich muss noch bemerken, dass, wenn die Wirkung der Luft auf den Krapp zur Entwicklung des Vermögens roth zu färben beizutragen scheint, so vermehrt die Verlängerung dieser Wirkung ausserordentlich sein Vermögen, die Wolle roth, braun u. s. w. zu färben. Daher braucht man mehr frischen als alten Krapp, um einer gleichen Menge mit Alaun und Weinstein behandelter Wolle denselben Farbenton zu geben.“

Kuhlmann dehnt in einer interessanten Arbeit über die Farbstoffe ***) den Einfluss des Sauerstoffes auf die Färbung

*) Englisches Färbebuch von Bankroft, in's Deutsche übersetzt, mit Zusätzen und Anmerkungen von Dingler und Kurrer. Th. II. S. 333.

**) *Dictionnaire technologique, Tome 21. p. 447.* in dem Artikel: *Généralités sur la Teinture.*

***) *Ann. de Chim. et de Phys. Tome 54. p. 291.*

der organischen Producte noch mehr aus, indem er dieses Agens als das färbende Princip oder die Ursache der Entwicklung der Farben betrachtet.

Die Krappfarbe, welche in den frischen Wurzeln gelb ist, wird beim Zutritt der Luft roth, was man leicht auf dem Schnitte der frischen Wurzel oder beim Ausdrücken des Saftes bemerkt.

Ich werde diese Veränderung oder Modification, welche der Krapp durch den Zutritt der Luft erleidet, mit dem Namen Oxydation bezeichnen, ohne jedoch dieses Wort in strengem Sinne zu nehmen. Diese Modification oder Oxydation des Farbstoffes des Krapps findet schon beim Trocknen der Wurzeln statt, welches zweimal und ziemlich lange mit ihnen vorgenommen wird; nachher kommt das Zerkleinern, welches diese Modification vornehmlich begünstigt, indem alle Theile der Wurzel in fortdauernde Berührung mit der atmosphärischen Luft gesetzt werden.

Da der Farbstoff während der zur Bereitung des Krapppulvers erforderlichen Operationen so modificirt wird, so ist es wichtig, den Einfluss dieser Modification auf das Färbevermögen zu untersuchen. Zu diesem Zwecke stellte ich folgende Versuche an.

60 Gr. frischer, nicht getrockneter und gehörig in Wasser gewaschener Wurzeln, um sie von der anhängenden Erde zu befreien, wurden in einem porcellanenen Mörser, bis sie die Consistenz eines Teiges erhalten hatten, zerrieben, nachher in dünnen Schichten auf einer Schale ausgebreitet, um dem Zutritte der Luft eine grosse Fläche darzubieten. Ich liess den Teig so 24 Stunden lang stehen, indem ich ihn von Zeit zu Zeit umrührte, um die der Luft ausgesetzten Flächen desselben zu erneuern. Der vorher hellgelbe Teig wurde dunkelroth und bräunlich.

Den folgenden Tag nahm ich noch 60 Gr. frischer Wurzeln, welche ich auf dieselbe Weise zerrieb, da sie aber sogleich nachher zum Färben angewendet werden sollten, setzte ich sie vorher der Luft nicht aus. Ich färbte mit jedem dieser zerriebenen Krappe einen Quadratfuss gebeizten Kattuns von demselben Muster mit weissem Grunde, indem ich die zerriebenen Wurzeln in grosse, 1 Liter Wasser enthaltende Schalen brachte, um sie während der ganzen Zeit des Färbens dem Zutritte der Luft auszusetzen, und ich rührte beständig um, um das Bad ge-

hörig mit Luft in Berührung zu bringen. Zugleich mit den beiden vorhergehenden Färbungen und in demselben Wasserbade machte ich noch eine dritte Färbung, indem ich in einem Porcellanmörser 60 Gr. frischer Wurzeln unter Wasser zerrieb, die ich sogleich nachher in eine Flasche mit engem Halse brachte, worin sich ein Liter destillirtes und durch Sieden von Luft befreites Wasser befand. Ich brachte den gebeizten Kattun hinein und verschloss sie fest mit einem Korke, durch welchen eine kleine ausgezogene Röhre ging, um so viel als möglich den Zutritt der Luft oder die Oxydation des Farbstoffes zu verhindern. Ich schüttelte von Zeit zu Zeit die Flasche, um Ungleichheiten in der Färbung zu verhindern.

Bei Untersuchung der durch diese Färbungen erhaltenen Resultate fand ich, dass die mit zuvor an der Luft oxydirtem Krapp so wie die dem Zutritte der Luft entzogene Färbung hellere Farben erzeugten als die mittlere Färbung, bei der der frische Krapp ohne vorgängige Oxydation in Gegenwart der Luft gefärbt und nur während des Färbens auf diese Weise modificirt oder oxydirt worden war.

Ich wiederholte diese Versuche mit mehreren Krappvarietäten und mit Wurzeln, die ein, zwei und drei Jahre in der Erde gewesen waren, und erhielt immer dieselben Resultate.

Diese Beobachtungen sind für die Krappfärbung von grossem Interesse; sie beweisen, dass eine der Bedingungen einer guten Färbung darin besteht, auf den desoxydirten Farbstoff zu wirken und ihn nur während des Färbens selbst oder während seiner Verbindung mit den Beizmitteln zu oxydiren.

Ich kann die Wichtigkeit dieser Thatsache nicht genug hervorheben, die wahrscheinlich auf die Lösung des wichtigsten Problems leiten wird, welches darin besteht, den ganzen im Krapp enthaltenen Farbstoff zu benutzen, und ich wiederhole mit Kuhlmann, was er am Schlusse seiner oben erwähnten Abhandlung sagt: „Durch ein tieferes Studium des Einflusses des Sauerstoffs auf die Erzeugung der Farben werden wir zu einer vollständigeren Theorie von der Wirkung der Beizen und überhaupt von den Erscheinungen in der Färberei gelangen."

Es steht nunmehr fest, dass in dem frischen Krappe sich der Farbstoff in einem modificirten oder oxydirten und folglich

in einem zum Färben ungünstigen Zustande befindet. Der in den Tonnen aufbewahrte Krapp erleidet, wie wir später beweisen werden, eine sehr langsame Gährung, welche die Desoxydation des Farbstoffes zu bewirken scheint, indem sie ihn auf seinen ursprünglichen Zustand zurückführt und ihn so zum Färben geeigneter macht.

Dieser Unterschied, den die Oxydation des Farbstoffes des frischen Krapps im Vergleich mit dem Farbstoff des alten Krapps bewirkt, lässt sich leicht erkennen, wenn man beide Arten einige Minuten in Wasser von 20° C. einweicht und nach dem Filtriren die Aufgüsse einige Stunden dem Zutritte der Luft aussetzt. Macht man nach dieser Zeit mit demselben Krapp neue Aufgüsse, um sie sogleich nach dem Filtriren mit den ersten Aufgüssen zu vergleichen, so findet man, dass beim frischen Krapp der Unterschied in der Nuance der ersten und zweiten Flüssigkeit kaum merklich ist, während der Aufguss des alten Krapps dunkler geworden ist, oder sich durch den Luftzutritt oxydirt hat.

Diese Desoxydation des Krapps durch das Alter muss daher natürlich sein Färbevermögen vergrössern und darum eine der Ursachen von der Verbesserung des alten Krapps sein.

In Folge dieser Thatsachen müssten die frischen nicht getrockneten Wurzeln grosse Vorzüge vor dem frischen gepulverten Krapp haben, und doch habe ich keinen oder blos einen geringen Vorzug bei meinen oben angeführten Versuchen bemerkt. Diese Resultate lassen sich dadurch erklären, dass die Wurzeln durch ein schnelles Trocknen, worauf sie sogleich gepulvert und zum Färben angewendet werden, keine merkliche Modification erleiden. Die frischen Wurzeln, mit dem in den Fabriken im Grossen gepulverten Krapp verglichen, besitzen den Vorzug, dass ihr Farbstoff in einem desoxydirteren Zustande sich befindet, dagegen vernichtet aber die Anwesenheit von einer grösseren Menge schleimiger Theile einen Theil dieses Vorzuges.

Es bleibt noch übrig, den Einfluss der Feuchtigkeit auf den Krapp zu untersuchen.

Der frische Krapp hat eine grosse Neigung, Feuchtigkeit aus der Luft an sich zu ziehen. Wenige Minuten der Luft

ausgesetzt, werden die gelben Varietäten, wie die aus dem Elsass, Seeland und Belgien, feucht.

Bringt man frischen Krapp unmittelbar nach seinem Zerkleinern in Glasflaschen, welche man ganz anfüllt und mit einem versiegelten Stöpsel verschliesst, um die äussere Luft ganz auszuschliessen, während man ihn zugleich vor der Wirkung des Lichtes bewahrt, so erhält sich dieser Krapp ausserordentlich lange, ohne an Gewicht zuzunehmen, ohne dunkel und hart zu werden und ohne sich zusammenzuballen. Er behält dasselbe Färbevermögen, das er beim Hineinbringen in die Flasche hatte.

Ganz anders sind die Resultate, wenn man den Krapp in nicht hermetisch verschlossenen Flaschen oder in Tonnen aufbewahrt. Hier nimmt der Krapp an Gewicht zu, seine Nuance wird dunkler und er wird hart. Diese Veränderungen, welche der Krapp in den Tonnen erleidet, hängen von mehreren Umständen ab, wie z. B. dem Alter der Wurzeln vor dem Zerkleinern, der Feuchtigkeit, die man ihn vor seinem Einpacken in die Tonnen absorbiren lässt, der grösseren oder geringeren Geräumigkeit der Tonnen und ihrer Beschaffenheit, der grösseren oder geringeren Feuchtigkeit oder Lüftung in dem Lager und endlich der Jahreszeit, in der er niedergelegt wurde.

Der zerkleinerte Krapp von frischen und sogleich nach dem Pulvern in Tonnen gebrachten Wurzeln gewinnt gewöhnlich 1 bis 3 Procent an Gewicht im ersten Jahre und $\frac{1}{2}$ bis 2 Procent im zweiten. Selten aber dauert die Gewichtszunahme im dritten Jahre fort, wenn sie in den beiden ersten 3 bis 4 Procent betrug. Ist er zu diesem Puncte gelangt, so fängt er von seiner Gewichtszunahme zu verlieren an. Krapp, wie dieser, wird immer in den Tonnen hart oder ballt sich zusammen und nimmt eine dunklere Nuance an.

Da die Wurzeln nach der Ernte nicht alle zerkleinert werden können, so werden sie eingepackt und in Haufen auf Kornböden aufbewahrt, nachdem sie entweder an der freien Luft, wie in Avignon, oder in Trockenstuben, wie im Elsass, in Holland und Belgien, getrocknet worden sind. Sie bleiben auf diese Weise der Luft und Feuchtigkeit beständig ausgesetzt, und diese Agentien äussern daher eine stärkere Wirkung auf die Wurzeln als auf den in Tonnen gebrachten gepulverten Krapp.

Die in den Trockenstuben getrockneten Wurzeln nehmen während ihrer Aufbewahrung bis zu zwei Procent an Gewicht zu, während die an freier Luft unvollständig getrockneten zuweilen Gewichtsverluste erleiden.

Diese alten Wurzeln erzeugen sogleich dunkleres Pulver, das, in Tonnen gebracht, eine geringere Gewichtszunahme von ½ bis 1 Procent im ersten Jahre erleidet. Es wird eben so wenig hart als das Pulver frischer Wurzeln.

Das Alter der Wurzeln vor dem Zerkleinern muss bei der Verbesserung des aus ihnen bereiteten Pulvers in Anschlag gebracht werden, wie wir übrigens schon weiter oben gesehen haben.

In einigen Ländern setzt man das Pulver, ehe es in Tonnen gebracht wird, der Luft aus, um ihm Nuance zu geben, oder um es röther oder dunkler zu machen. Bei dieser Aussetzung zieht es aus der Luft Feuchtigkeit an sich, es nimmt an Gewicht und Volumen zu, so dass dieser Krapp in den Tonnen nicht mehr so viel an Gewicht zunimmt und mit dem Alter nicht sehr hart wird.

Ungeachtet des starken Zusammendrückens des Krapps in den grossen Fässern, welche sogar zuweilen ein Meter im Durchmesser haben und fast anderthalb Meter lang sind, dringt die Feuchtigkeit mit der Zeit bis in die Mitte der Tonne, und diese Wirkung wird weder durch die gute Beschaffenheit der Tonnen noch durch Ausfüttern mit grober Pappe verhindert.

Diese Bemerkungen lassen sich auf alle Varietäten des Krapps anwenden, und wenn der von Avignon sich durch sein Aussehen von dem aus dem Elsass, Belgien und Seeland wesentlich unterscheidet, so muss diess nicht einzig und allein dem grösseren oder geringeren Kalkgehalte des ersteren noch der sauren Beschaffenheit des letzteren zugeschrieben werden. Denn wird letzterer wie der Krapp von Avignon behandelt, so giebt er Pulver, das, ungeachtet seiner sauren Beschaffenheit, sich hinsichtlich des Aussehens um vieles diesem letzteren nähert, so dass man sie verwechseln kann.

In der Franche-Comté nimmt man die Wurzeln im August und September aus der Erde und trocknet sie auf dem Felde in einer Jahreszeit, die noch warm genug zum Trocknen ist. Nach diesem, wiewohl unvollkommenen, Trocknen werden die

Wurzeln eingepackt oder auf Böden aufgehäuft, nachher in stark geheizte Trockenstuben gebracht (die Temperatur derselben beträgt sogar 60 bis 65 Grad), welche völlig verschlossen werden, um die Wurzeln mit dem heissen Dampfe in Berührung zu lassen und ihnen die dunkelrothe Farbe zu geben. Nach diesem Trocknen werden sie auf Mühlen gebracht und nachher, ehe man sie in die Tonnen bringt, wie ich schon bemerkt habe, einige Zeit der Luft ausgesetzt, um sie durch die Feuchtigkeit, die sie absorbiren, noch mehr zu röthen.

Diese letztere Operation ist eine der vornehmsten Ursachen davon, dass der Krapp von Avignon gewöhnlich sehr pulverig ist, und zwar um so mehr, wenn das aus Wurzeln bereitete Pulver einige Monate auf dem Lager gelegen hat.

Die Krappfabricanten im Elsass, Seeland oder Belgien trocknen die Wurzeln in den Trockenstuben unmittelbar nach der Ernte und trocknen sie vor dem Mahlen zum zweiten Male. Die Trockenstuben sind so gebaut, dass der Dampf leicht ausströmen kann, und man sorgt dafür, dass der heisse Dampf mit den Wurzeln nicht in langer Berührung bleibe, um die gelbe Nuance des Pulvers zu erhalten. Sogleich nach dem Pulvern bringt man den Krapp in Tonnen und vermeidet so sehr als möglich während dieser Operationen das Aussetzen an die Luft oder vielmehr die Feuchtigkeit.

Die Wurzeln von Avignon, auf diese Weise behandelt, werden in den Tonnen hart und erhalten eine hellere Nuance, ohne jedoch die gelbliche Farbe anzunehmen, die der sauren Beschaffenheit der anderen Sorten zugeschrieben werden muss.

Diese freie Säure scheint pektische Säure zu sein. Wenn dem so ist, so rührt es von ihr her, dass diese Krappvarietäten unter gleichen Umständen härter werden als der Krapp von Avignon.

Aus diesen Thatsachen lässt sich der Unterschied in dem Aussehen des Krapps von Avignon, welcher am häufigsten eine röthlich-braune Nuance hat und pulverig ist, und des Krapps aus dem Elsass, aus Seeland und Belgien erklären, der eine orangegelbe Farbe hat und gewöhnlich sehr dicht ist.

Da wir nun die durch den Einfluss der Feuchtigkeit auf den Krapp erzeugten physischen Veränderungen kennen, so blieb noch übrig zu bestimmen, auf welche Weise diese Veränderungen bewirkt werden.

Betrachtet man die Wirkung des Wassers auf den Krapp, so findet man, dass er in kurzer Zeit eine Gährung veranlasst, welche auf Kosten der zuckerhaltigen, schleimigen und anderer Substanzen erfolgt. Der Krapp, durch diese Gährung von einem Theile dieser Substanzen befreit, giebt beim Färben bessere Resultate als vor der Gährung.

Diese in einer meiner vorigen Abhandlungen *) angeführte Thatsache ist auch von Köchlin-Schouch **) und Kurrer ***) beobachtet worden.

Man erhält zuerst eine Weingährung, welche Döbereiner zur Gewinnung des Alkohols im Grossen zu benutzen vorgeschlagen hat. Auf diese folgt die saure Gährung.

Die Wirkung des Wasserdampfes oder der Feuchtigkeit auf den Krapp in Vergleich mit der Wirkung des Wassers in flüssigem Zustande giebt fast ähnliche Resultate, d. h. man findet, dass die Feuchtigkeit in dem Krapp eine je nach den äusseren Einflüssen mehr oder weniger lange Gährung veranlasst und unterhält, welche ich die feuchte Gährung nennen will. Wirklich giebt die durch Wasser im flüssigen Zustande veranlasste Gährung dem Krapp eine dunklere Nuance, zerstört alle löslichen secundären Stoffe und vermehrt auf diese Weise sein Färbevermögen. Die feuchte Gährung erzeugt dieselben Wirkungen und bewirkt ausserdem, wie wir weiter oben gesehen haben haben, die Desoxydation des Farbstoffes.

Da die Gährung der zuckerhaltigen Substanzen Kohlensäure, Alkohol und später Essigsäure erzeugt, so musste ich untersuchen, ob ihre Bildung während der Veränderungen stattfindet, welche der Krapp durch das Alter in den Tonnen erleidet.

In einer vor einigen Jahren überreichten Abhandlung †) sagte ich, dass der Krapp von Avignon etwas freie Kohlensäure enthalte, die sich beim Sieden mit Wasser entwickelt; was bei dem Krapp aus dem Elsass nicht stattgefunden hatte.

*) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse. Tome. 8. p. 339.*

**) *Bulletin Tome 1. p. 184.*

***) Dingler's polytechn. Journal, Th. 23. S. 73.

†) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, Tome 7. p. 119.*

Ich fand seitdem, dass diese Kohlensäureentwickelung niemals bei neuem, frisch gepulvertem Krapp stattfindet, während bei dem alten Krapp von der Sorte aus Avignon eine sehr merkliche Entwickelung erfolgt und bei den Sorten aus dem Elsass, aus Seeland und Belgien eine geringere.

Erhitzt man alten Krapp in einer Glasröhre im Sandbade, so entwickelt sich ein wenig Kohlensäure, welche auf dem Boden der Röhre bleibt und ein Stück angezündetes Holz auslöscht. Diese Wirkung ist, wie in dem vorigen Falle, bei dem alten Krapp aus dem Elsass, aus Seeland und Belgien schwächer und findet bei dem neuen Krapp nicht statt. Der grösste Theil der durch die Gährung erzeugten Kohlensäure scheint also aus den Tonnen zu entweichen, und wenn der kalkhaltige Krapp oder der von Avignon mehr als der andere davon zurückhält, so scheint diess daher zu rühren, dass sein kohlensaurer Kalk sie absorbirt und doppelt-kohlensauren Kalk bildet.

Die Bildung des Alkohols in dem alten Krapp lässt sich ziemlich leicht an dem weinigen und aromatischen Geruch erkennen, der an dem neuen Krapp sehr schwach oder nicht sehr merklich ist. Dieser Geruch, den man mit dem Bouquet alter Weine vergleichen kann, ist an dem alten Krapp so deutlich, dass man ihn dadurch von neuem Pulver unterscheiden könnte.

Unter den gewöhnlichen Umständen erleidet der in Tonnen gepackte Krapp mit dem Alter die Weingährung, und wenn diese beendigt ist, scheint der Krapp sich so einige Jahre zu erhalten. Die saure Gährung lässt sich nur erst später bemerken und wird in einem feuchten und warmen Locale beschleunigt. Der Krapp wird alsdann sehr dunkel, indem er eine bräunliche Farbe annimmt, und hält die sich dabei bildende Kohlensäure zurück.

Man überzeugt sich von der Anwesenheit dieser Säure in diesem Krapp leicht, wenn man ihn einer gelinden Wärme in einer Glasröhre aussetzt und ein Lackmuspapier darüber hält, welches bald geröthet wird, oder wenn man eine zuvor mit Ammoniak befeuchtete Röhre nähert, welche auch ganz deutlich Dämpfe verbreitet.

Diese freie Essigsäure zeigt sich hauptsächlich in dem alten nicht kalkhaltigen Krapp, wie in dem aus dem Elsass und aus Seeland u. s. w., während in dem kalkhaltigen von Avi-

gen die sich bildende Essigsäure sich mit einem Theile des darin enthaltenen Kalkes verbindet.

Wenn die Verbesserung des Krapps in den Tonnen von einer Gährung herrührt, welche die von ihm absorbirte Feuchtigkeit veranlasst, so muss daraus folgen, dass, wenn man das neue Pulver einer künstlichen Gährung unter angemessenen Umständen unterwirft, man dieselbe Verbesserung erhalten muss. Dagegen werden diese Vortheile nicht eintreten, wenn der Krapp sich nicht in den zur Gährung nothwendigen Bedingungen befindet.

In der weiter oben *) angeführten Arbeit habe ich angeführt, dass man den Krapp um 12 Procent verbessern kann, wenn man ihn durch ein funfzehntägiges Aussetzen an feuchte und mässig warme Luft einer feuchten Gährung unterwirft.

Ich habe seitdem diese Thatsachen an mehreren Qualitäten und Varietäten des Krapps bestätigt gefunden, die ich auf Tellern 10 Tage an einem feuchten Orte einer Temperatur von 10 bis 25° C. aussetzte, um ihre Gährung zu befördern. Andererseits setzte ich eine gleiche Reihe von Krappsorten ebenfalls an einem feuchten Orte, aber einer Temperatur von — 6 bis + 4° C., um die Gährung völlig zu hindern, aus. Diese beiden Reihen von Krapp nahmen an Gewicht zu, quollen auf und wurden dunkler. Der, welcher an einen warmen Ort ausgesetzt worden war, hatte sich um 10 bis 12 Procent in seinem Färbevermögen verbessert, während der andere, der Kälte ausgesetzte oder in der Gährung nicht günstigen Umständen befindliche Krapp sein Färbevermögen nicht verändert hatte. Der neue Krapp aus dem Elsass, aus Seeland und Belgien hatte durch seine Aussetzung an die warme Luft den grössten Theil seiner freien Säure verloren, während sich diese Säure bei der Aussetzung an kalte Luft völlig erhalten hatte. Die Zerstörung der freien Säure in diesem Krapp findet auch in den Tonnen statt, wenn er alt wird, was man darthun kann, wenn man einen Aufguss von altem Krapp in Wasser macht. Er röthet kaum, und zuweilen gar nicht, das Lackmuspapier, während der neue Krapp aus dem Elsass, aus Seeland und Belgien das sehr dunkle Lackmuspapier stark röthet.

Der alte Krapp in den Tonnen zieht keine Feuchtigkeit mehr

*) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse. Tome 8. p. 347.*

aus der Luft an sich, er hat seinen süssen Geschmack verloren, und nach einer acht- bis zehntägigen Aufbewahrung ist er fast ganz geschmacklos und tritt dem Wasser keine schleimigen Theile mehr ab.

Die feuchte Gährung ist bei dem in kleinen Tonnen oder auf feuchten Lagern aufbewahrten Krapp und vornehmlich bei dem Alizari oder den ganzen Wurzeln, welche in Säcken aufbewahrt werden, noch lebhafter. Ich fand immer, dass nach vier Jahren diese Wurzeln ihren ganzen Geschmack verloren hatten und nach dem Pulvern das kalte Wasser nur schwach fleischfarbig färbten, was eine völlige Zerstörung der schleimigen Theile anzeigt.

Alle diese Thatsachen zusammengenommen beweisen offenbar, dass der Krapp durch das Alter Gährung erleide, dass ferner diese Gährung durch die Feuchtigkeit veranlasst wird, welche die zuckerhaltigen und schleimigen Substanzen absorbiren, und dass sie die einzige Ursache der Verbesserung des Krapps durch das Alter ist.

Diese Gährung erzeugt zwei Wirkungen, sie desoxydirt den Farbstoff und zerstört oder vermindert einen Theil der Substanzen, welche den Farbstoff begleiten und während des Färbens eine schädliche Wirkung äussern. Endlich erzeugt sie durch diese zwei Wirkungen alle die in dem alten Krapp erkannten Vortheile, nämlich eine Vermehrung des Färbevermögens und die Eigenschaft, während des Färbens auf die nicht gebeizten Theile des Kattunes weniger einzuwirken.

Fassen wir jetzt ganz kurz die über die Wirkung der Luft und des Wassers auf den Krapp gemachten Beobachtungen zusammen, so werden wir zu folgenden Schlüssen geführt: 1) dass die Luft oder ihr Sauerstoff den Wurzeln und dem Pulver des neuen Krapps anfangs nachtheilig ist, indem sie ihren Farbstoff modificirt und ihn ungeeignet macht, während des Färbens auf dem gebeizten Kattun sich zu befestigen; 2) dass die Wirkung dieses Sauerstoffes oder der Luft sehr nützlich und sogar unerlässlich wird während der Verbindung des Farbstoffes mit der Beize, indem er den Farbstoff während des Färbens modificirt oder oxydirt; 3) dass die Wirkung des Wassers oder vielmehr der Feuchtigkeit sehr nützliche Wirkungen erzeugt, indem sie Gährung erregt, die, wie wir gesehen haben, unter andern

den Farbstoff auf seinen ursprünglichen Zustand zurückführt und den schädlichen Einfluss vernichtet, den die Luft auf den neuen Krapp während seiner Zurichtung ausübte.

Ich habe ausserdem noch bemerkt, dass man durch ein mehrtägiges Aussetzen des Krapps an einen feuchten und mässig warmen Ort sein Färbevermögen erhöht und dass man so bei dem neuen Krapp einen Theil der Verbesserung erzeugen kann, die ihm das Alter gegeben haben würde.

Vierter Theil. *Ein zuverlässiges und leichtes Mittel anzugeben, um die Verfälschung und die Qualität des Krapps zu erkennen.*

Gleich am Anfange dieser Abhandlung habe ich zahlreiche Ursachen angegeben, welche einen grösseren oder geringeren Gehalt an Farbstoff bei dem Krapp desselben Landes bewirken können. Zu diesen Ursachen muss man die beim Handel mit Krapppulver allzuoft vorgenommenen Verfälschungen hinzurechnen.

Während des Pulverns mengen Fabricanten verschiedene Substanzen von wenig Werth in den Krapp, die sein Gewicht vermehren, ohne das Aussehen desselben zu verändern. Diese Verfälschung ist nachtheilig, erstlich, weil sie die Menge des Farbstoffes eines gegebenen Gewichtes von Krapp vermindert, ferner schaden diese zugesetzten Substanzen oft beim Färben, indem sie entweder den Farbstoff absorbiren, oder die Lebhaftigkeit der Farben hindern.

Es ist daher sehr wichtig, ein zuverlässiges Mittel zu haben, um die Qualität des Krapps zu erkennen, um so mehr, als die Veränderung in den Qualitäten in der Praxis veränderliche und ungewisse Resultate herbeiführt, welche die Färber aus Mangel an einem Mittel, den Werth oder die Qualität ihres Krapps zu bestimmen, erleiden.

Bei gehöriger Untersuchung dieser Frage wurde ich darauf geführt, sie unter folgenden drei Gesichtspuncten zu betrachten: 1) unter dem der wirklichen im Krapp enthaltenen Menge von Farbstoff; 2) unter dem des Färbevermögens des Krapps; 3) unter dem der Dauerhaftigkeit oder der Lebhaftigkeit der durch ihn erzeugten Farben.

zubereitet werden. Jede Art von Muster und jede Art von Färbung passt zu diesen Versuchen auf gleiche Weise und zeigt dieselben Resultate an.

Daher muss der Türkischrothfabricant statt eines Musters mit doppeltrothem Grunde, das ich zu meinen Versuchen angenommen habe, geölten und gebeizten Kattun nehmen, so wie er ihn zu seinen Färbungen zubereitet. Der Garnfärber muss dem gebeizten Garn u. s. w. den Vorzug geben; endlich muss jeder Färber die Art von Färbung annehmen, in der er am gewöhnlichsten arbeitet.

Wenn der gebeizte Kattun zubereitet ist, nimmt man einen kleinen Kessel von Kupfer- oder Eisenblech, von fast 2 Decimetern Höhe, von 3 bis 5 Decimetern im Durchmesser, je nach der Anzahl von Färbungen, die man zugleich machen will. Einen Zoll von dem Boden entfernt bringt man einen doppelten Boden in Gestalt eines Rostes an, auf den man Glasflaschen, in deren jede etwas mehr als ein Liter hineingeht, setzt.

Der Kessel ist mit einem durchlöcherten Deckel versehen, durch dessen Oeffnungen die Hälse der Flaschen herausragen.

Endlich ist ein kleiner kupferner verzinnter Kessel nöthig, welcher 6 bis 8 Liter fasst und zum Aviviren der gefärbten Muster dient.

Zuerst bereitet man eine Farbenscala, welche später dazu dient, durch Vergleichung den Werth der versuchten Krappsorten zu beurtheilen.

Zu diesem Zwecke zerschneidet man den gebeizten Kattun in fast gleiche Stücke, z. B. von einem Quadratfuss. Man wählt einen Krapp, von dem man schon zuvor weiss, dass er von guter Qualität ist, und wiegt davon genau Portionen von 1, 2, 3 bis 15 oder 20 Grammen ab, je nach der Art des gebeizten Kattunes, so dass die letzte Färbung mit Krapp übersättigt wird.

Die Färbungen werden mit destillirtem Wasser im Wasserbade vorgenommen, so dass sie jede Viertelstunde um 5° C. steigen, und nach anderthalb Stunden, oder wenn das Bad auf 70° C. steht, erhitzt man das Wasserbad bis zum Sieden, bei dem es eine halbe Stunde lang erhalten wird.

Um eine sehr regelmässige Erhöhung der Temperatur

ohne Mühe zu erhalten, füllt man ein Kohlenbecken mit brennenden Kohlen an, verschliesst das Aschenloch und bedeckt das Feuer mit einer Platte von Eisenblech, auf die man den Kessel setzt, welcher so sehr regelmässig erhitzt wird. Man ändert von Zeit zu Zeit die Lage des Kessels, damit alle Flaschen auf gleiche Weise erhitzt werden.

Die Muster werden nachher gehörig gewaschen, getrocknet und getheilt, ein jedes in zwei Theile, der eine, um so, wie er ist, aufbewahrt, der andere, um zum zweiten Male gefärbt zu werden, und zwar so wie beim ersten Male und mit derselben Menge von Krapp auf dieselbe Kattunfläche.

Nach dieser zweiten Färbung schneidet man immer von jedem gefärbten Muster einen Theil ab, um ihn zugleich den Operationen des Avivirens zu unterwerfen, die immer der Art der Färbung angepasst werden müssen. Bei meinen Mustern mit doppeltrothem Grunde gab ich eine Passage mit weisser Seife, im Verhältniss von 10 Grammen auf 4 Kilogramme bis auf 60° C. erhitzten Wassers, nachher eine Passage durch ein saures Bad, welches aus 5 Grammen Salpetersäure zu 34° B. auf 4 Kilogramme bis auf 60° C. erhitzten Wassers bestand. Zuletzt wendet man noch eine Passage durch das Seifenbad wie die erstere an, wobei man aber bis zum Sieden erhitzt. Jede Passage dauert eine halbe Stunde und die Muster werden nach jeder Operation gewaschen.

Nach der durch eine der mittleren Nuancen dieser Farbenscala verlangten Krappmenge bestimmt man das Gewicht des Krappes, das nunmehr beständig zu allen Proben gebraucht werden muss. Dieses Gewicht muss einer ziemlich gesättigten Nuance entsprechen, um dem Aviviren zu widerstehen, deren Intensität aber noch erhöht werden kann, um Krappqualitäten zu erkennen, welche noch besser sind als der zur Vergleichung dienende Grad der Scala.

Zu meinen Versuchen nehme ich immer 10 Grammen des zu probirenden Krapps auf einen Quadratfuss gebeizten Kattunes, den ich in eine Glasflasche mit drei Viertel Liter destillirten und bis 40° C. erwärmten Wassers bringe, und ich verfahre beim Färben auf die oben angegebene Weise.

Diese Operationen, gehörig geleitet, zeigen auf eine zuverlässige Weise das Färbevermögen des probirten Krappes an, und

bei der Vergleichung dieser Farben mit den Nuancen der Farbenscala erhält man den Werth oder die Qualität des versuchten Krappes, je nachdem die Nuancen mehr oder weniger dunkeln Farben dieser Scala entsprechen.

So können 10 Grammen eines probirten Krappes 4 Grammen, dem Ergebniss der Scala, entsprechen, was anzeigt, dass der probirte Krapp 60 Procent weniger werth ist als der Normalkrapp.

Die Prüfung des Krappes ist nach der ersten Färbung beendigt, wenn man nur sein Färbevermögen wissen will. Soll dagegen ausserdem die Dauerhaftigkeit und Lebhaftigkeit der erzeugten Farben aufgesucht werden, so schreitet man zur zweiten Färbung, indem man, wie ich bereits erwähnt habe, die Hälfte des einmal gefärbten Kattunes nimmt, um die andere so, wie sie ist, aufzubewahren.

Dieselbe Hälfte färbt man mit 5 Grammen desselben Krappes und einem halben Liter bis auf 40° C. erhitzten Wassers, und auf dieselbe Weise wie das erste Mal.

Ein Theil der Proben dieser zweiten Färbung muss avivirt werden, wobei sie von Neuem den Gehalt an Farbstoff und zugleich die Lebhaftigkeit und Dauerhaftigkeit der Farben anzeigen.

Will man den Krapp aus dem Elsass, aus Seeland oder Belgien probiren, so ist es angemessen, zu der Farbe ein Zehntel kohlensauren Kalk zuzusetzen. Wenn man dagegen den Ursprung des zu probirenden Krappes oder seine färbenden Eigenschaften nicht kennt, so zeigen die mit oder ohne Kreide angestellten Versuche sie an und lassen ihre bessere Anwendungsart erkennen.

Ich habe es vorgezogen, den Krapp auf zwei Male anzuwenden; denn, da die erste Färbung auf diese Weise hellere Nuancen erzeugt, so lassen sich die Unterschiede leichter als bei dunkeln Nuancen, so wie sie beim Herausbringen aus dem zweiten Bade erscheinen, beurtheilen. Ferner verlangen die vollen Muster zu ihrer Sättigung eine ziemlich grosse Menge Krapp, der bei einer einzigen Färbung von blos zweistündiger Dauer nur unvollkommen erschöpft werden würde.

Wirklich erzeugen die Farben auf zwei Male dunklere Nuancen als die mit derselben Menge Krapp gefärbten bei einer einzigen Operation.

Wenn man dagegen auf ein Mal vier Stunden lang färbt, oder eine so lange Zeit als beiden Operationen zusammen nöthig ist, alsdann giebt es zwischen den beiden Arten zu färben keinen Unterschied mehr.

Das Färbeverfahren muss je nach der Art der Muster, die man zu den Versuchen nimmt, verändert werden, indem man z. B. bei leichten Mustern einmal drei Stunden lang färbt, oder indem man bei Türkischroth länger kochen lässt. Es ist wesentlich, bei diesen Versuchen beständig dieselbe Behandlungsart zu beobachten, die man einmal angenommen und deren man sich bei Bereitung der Musterscala bedient hat.

Die Krappproben, welche man versuchen will, müssen unmittelbar nach ihrem Herausnehmen aus den grossen Fässern auf kleine Flaschen gebracht, diese Flaschen müssen angefüllt und mit einem Korke verschlossen werden.

Diess ist das Prüfungsverfahren, durch das, wie ich glaube, diese Frage in jeder Hinsicht befriedigend gelöst wird. Dieses seit einigen Jahren in mehreren Färbereien mit Erfolg angewendete Verfahren schützt gegen jede Art von Betrug, es beschränkt sich nicht blos darauf, das Mehr oder Weniger des wirksamen und praktischen Farbstoffes zu entdecken; welcher sich in gleichem Gewichte von Krapp befindet, sondern es zeigt noch überdiess die Verluste an Farbstoff an, den die betrüglicher Weise hinzugesetzten Substanzen veranlassen können, welche dadurch, dass sie den Farbstoff fällen oder sich mit ihm verbinden, einen bedeutenden Verlust daran zu verursachen vermögen. Geschähe die Verfälschung vermittelst andrer färbender Substanzen von geringerem Werthe, so würde sie an der Nuance der Farbe oder daran erkannt werden, dass dieselbe dem Aviviren nicht widerstände.

Die meisten Chemiker, welche sich mit den Mitteln zur Bestimmung der Qualität des Krappes beschäftigt haben, hielten sich an die theoretische Menge des Farbstoffes.

Diese Verfahrungsarten, aus diesem Gesichtspuncte betrachtet, würden, wie ich bereits erwähnt habe, für die Consumenten nicht von allgemeinem Nutzen sein. Jedoch kann es Fälle geben, wo ein Mittel, wie dieses, mit Vortheil zu Hülfe genommen werden kann, wie z. B., wenn man neuen Krapp in der Absicht kaufen will, ihn auf dem Lager vor seiner Anwendung

alt werden zu lassen. In diesem Falle würde die vorgeschlagene Probe nur das jetzige Färbevermögen anzeigen, und nicht das, welches der Krapp durch das Alter erhalten kann, oder das, was er nach Verlauf einer gewissen Zeit bei der Anwendung werth sein wird.

Ich habe mich lange mit Aufsuchung eines Mittels, wie dieses, beschäftigt, und ich glaube endlich Resultate geben zu können, die das mir vorliegende Problem auf eine ziemlich befriedigende Weise lösen.

Da dieses Mittel eine weit eingeschränktere Anwendung erhalten muss, so war es mir erlaubt, zu den genaueren Verfahrungsarten des Laboratoriums meine Zuflucht zu nehmen.

Ich musste zuerst ein gutes Auflösungsmittel des Farbstoffes aufsuchen, und ich gab, unter mehreren derselben, der Essigsäure von 1,012 specif. Gew. ($1\frac{1}{2}^0$ B.) den Vorzug. Diese Säure, bis zum Sieden erhitzt, ist ein sehr gutes Auflösungsmittel des Farbstoffes des Krappes. Sie ist als solches *) zur Ausziehung des Farbstoffes schon vorgeschlagen worden und zugleich auch zur vergleichenden Krappprobe.

Wird ein mittelst siedender Essigsäure bereitetes Krappdecoct filtrirt, so erhält man beim Erkalten einen orangefarbigen Stoff von sehr beträchtlichem Färbevermögen; man verliert aber den grössten Theil des Farbstoffes, der in der sauren Flüssigkeit aufgelöst zurückbleibt, durch die in der Essigsäure aufgelösten schleimigen Stoffe. Befreit man zuerst den Krapp von den zuckerigen und schleimigen Stoffen durch Waschen mit Wasser, das zugleich vielen Farbstoff wegnimmt, so erhält man nachher bei der Behandlung mit Essigsäure einen Niederschlag von Farbstoff, der viermal so viel beträgt, als wenn das Waschen zuvor nicht vorgenommen worden war. Hierzu kommt noch, dass die erhaltenen Resultate, je nachdem man mit einem mehr oder weniger schleimige Substanzen enthaltenden Krapp arbeitet, verschieden sind, dergestalt, dass man durch dieses Mittel nicht einmal annäherungsweise die Menge des im Krapp enthaltenen Farbstoffes erhält.

So gab der Elsasser Krapp, bei Behandlung mit Essigsäure, in Vergleich mit dem von Avignon mir nur 1,50, da

*) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, Tome 2. d. 407. 410.

unter denselben Umständen der von Avignon, ohne reicher an Farbstoff zu sein, mir 6 gab.

Ich musste daher auch ein Mittel aufsuchen, um dem Krapp die löslichen oder schleimigen Theile zu entziehen, ohne Farbstoff zugleich mit wegzunehmen.

Nach zahlreichen, zu diesem Zwecke angestellten Versuchen blieb ich bei folgenden vier Behandlungen, als den angemessensten:

1) Ich liess 10 Grammen Krapp in der Kälte 12 Stunden lang mit Wasser infundiren, das mit dem funfzigsten Theile Essigsäure von 1,012 spec. Gew. ($1\frac{1}{2}^0$ B. *) angesäuert war, filtrirte durch Kattun und machte einen zweiten, dem ersten ähnlichen Aufguss, den ich aber blos zwei Stunden stehen liess.

   Diese so mit Wasser verdünnte Essigsäure nimmt die löslichen schleimigen Substanzen des Krappes vollständig weg, ohne bei dem von Avignon Farbstoff aufzulösen, wogegen der Elsasser, Seeländische und Belgische Krapp sie schwach färben.

2) Ich machte einen kalten Aufguss von 10 Grammen Krapp mit einem halben Liter einer mit Chlornatrium gesättigten Auflösung, den ich 12 Stunden stehen liess. Ich filtrirte durch Kattun und machte einen zweiten Aufguss mit Wasser, das mit $\frac{1}{50}$ Essigsäure zu $1\frac{1}{2}^0$ B. angesäuert war, liess ihn jedoch blos zwei Stunden stehen. Diese Auflösung des Chlornatriums löst nicht eine Spur von dem Farbstoff des Krappes von Avignon auf; dagegen färbt aber der Elsasser, Seeländische und Belgische Krapp diese Auflösung schwach.

3) Ich behandelte den Krapp auf die eben angeführte zweite Art, ersetzte jedoch das Chlornatrium durch eine mit schwefelsaurem Natron gesättigte Auflösung bei einer Temperatur von 15 bis 20° C.

   Diese Behandlung mit der Auflösung des schwefelsauren Natrons erzeugt eine der des Chlornatriums entgegengesetzte Wirkung, denn sie löst keine Spur von Farbstoff bei dem Elsasser, Seeländischen und Belgischen

*) Die weniger verdünnte Essigsäure löst Farbstoff in beträchtlicher Menge auf und würde zu dieser Waschung nicht passen.

Krapp auf, färbt sich aber mit dem kalkhaltigen Krapp von Avignon schwach. Ein aus gleichen Theilen bestehendes Gemenge dieser beiden Salzauflösungen erzeugt eine mitten inne liegende Wirkung, die für alle diese Krappsorten sehr gut passt, da sie keine merkliche Spur von Farbstoff auflöst.

Die ersten Aufgüsse dieser verschiedenen Auflösungsmittel müssen nothwendig 10 bis 12 Stunden dauern, da alle diese Flüssigkeiten anfangs Farbstoff auflösen, welcher später gefällt wird. Das Filtriren dieser Aufgüsse geschieht durch ein Stück Calico, welches gewaschen wird, um mit dem Rückstande des Krappes einen zweiten Aufguss in Wasser zu machen, das mit sehr wenig Essigsäure angesäuert wurde, um die zurückgebliebenen schleimigen Substanzen und zugleich das schwefelsaure oder salzsaure Natron, im Falle man diese Salze anwendet, wegzunehmen. Dieser zweite Aufguss kann zwei Stunden dauern, ohne den Farbstoff aufzulösen.

4) Ich liess den Krapp eine Gährung in Wasser erleiden, welche die löslichen Nebensubstanzen zerstört, ohne dem Farbstoffe zu schaden.

Meine Untersuchungen veranlassten mich, dem vierten vorgeschlagenen Mittel den Vorzug zu geben. Zu diesem Zwecke wiege ich 10 Grammen des zu probirenden Krappes ab, bringe ihn in eine Glasflasche und setze ein halbes Liter (500 Grammen) destillirten Wassers von 25 bis 30° C. und ein wenig Ferment oder Bierhefe zur Beschleunigung der Gährung zu. Das Ganze wird 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 25 bis 30° C. eingeweicht. Nachher wird es durch rund geschnittenen, auf einen kleinen Glastrichter gebrachten Kattun von fast 8 Zoll im Durchmesser filtrirt. Anfangs wird der Krappaufguss gehörig umgerührt, damit der Rückstand die grössten Löcher des Zeuges verstopfen kann, und die zuerst durchgegangene Flüssigkeit wird zwei - oder dreimal auf das Filter zurückgegossen. Nach diesem Filtriren wird der Rückstand vom Filter in dieselbe Flasche gebracht und das Stück Kattun mit einem halben Liter Wasser gewaschen, das mit einem Funfzigstel Essigsäure zu $1\frac{1}{2}$° B. angesäuert ist. Dieses Wasser wird zu dem Krapprückstande in die Flasche gebracht

und zwei Stunden darin gelassen, indem man von Zeit zu Zeit umrührt. Es wird durch denselben Kattun *) von Neuem filtrirt und auf dieselbe Weise, wie das erste Mal. Nachher bringt man den Krapprückstand in einen Glasballon, wäscht das Stück Kattun sorgfältig mit einem Liter Essigsäure zu $1\frac{1}{2}^0$ B. und giesst das Ganze in denselben Ballon. Man lässt das Ganze 10 Minuten kochen, den Rückstand eine Minute lang absetzen, um das Klare auf ein Papierfilter abzugiessen. Auf den in dem Ballon zurückbleibenden Absatz bringt man noch ein Liter von derselben Säure, kocht ihn zehn Minuten und giesst ihn sogleich nachher auf das vorige Filter. Diese beiden Flüssigkeiten vereinigt man in einem grossen Becherglase, wo sich beim Erkalten orangefarbige Flocken absetzen. Es wird alsdann krystallisirtes Chlornatrium zugesetzt, um die Flüssigkeit zu sättigen. Nachdem man 8 bis 10 Stunden hat absetzen lassen, filtrirt man das Ganze durch ein kleines Papierfilter **), das zuvor getrocknet und gewogen wurde, wäscht nachher mit destillirtem Wasser, bis das filtrirte Wasser das Lackmuspapier nicht mehr röthet.

Man trocknet und wiegt, um die Menge des in dem probirten Krapp enthaltenen Farbstoffes zu erfahren.

Die essigsaure Flüssigkeit, zu der kein Chlornatrium gesetzt wurde, hält noch, ungeachtet des Erkaltens, eine gewisse Menge Farbstoff zurück, welcher gefällt wird, wenn man die Flüssigkeit mit diesem Salze sättigt.

Es ist daher angemessen, um den ganzen Farbstoff zu erhalten, sogleich nach dem Erkalten der Flüssigkeit 600 Grammen Chlornatrium zuzusetzen, was die zum Sättigen der beiden Liter Flüssigkeit erforderliche Menge ist.

Dieser Zusatz von Salz giebt der Probe grössere Genauigkeit, er verlangt aber auch weit mehr Sorgfalt bei dem Waschen des Absatzes, um die Spuren dieses Salzes, welches der Genauigkeit der Wägungen schaden würde, vollständig zu entfernen.

Ich habe eine grosse Anzahl verschiedener Qualitäten und

*) Wenn diese Filter aus Kattun nach jeder Operation gewaschen werden, so kann man sich ihrer immer zu neuen Versuchen bedienen.

**) Das Filtriren erfolgt sehr leicht.

Varietäten des Krappes nach diesem Verfahren behandelt, und die befriedigendsten Resultate erhalten.

Ich erhielt aus den vier Krappvarietäten, von denen in dieser Abhandlung die Rede ist, fast gleiche Mengen von Niederschlag, d. h. 41 bis 42 Centigrammen auf 10 Grammen Krapp von Avignon, aus dem Elsass, aus Holland und Belgien.

Ich hatte zu diesen Versuchen Krappproben genommen, die von anerkannter vorzüglicher Qualität waren. Dagegen gaben die geringeren Qualitäten derselben Krappvarietäten unter denselben Umständen nur 19 bis 27 Centigrammen Niederschlag. Unterlässt man das Fällen der essigsauren Flüssigkeit durch Chlornatrium, so erhält man fast den vierten Theil Niederschlag weniger, aber immer in dem nämlichen Verhältniss zum Farbestoffgehalt des Krappes.

Die entscheidendste Probe für die Wirksamkeit dieses Prüfungsverfahrens sind gewiss die Resultate, welche der neue Krapp von schwachem Färbevermögen gab, von dem ich 38 bis 42 Centigrammen Niederschlag erhielt.

Nimmt man nach dieser Probe für den Krapp von besserer Qualität die Zahl 100 als den Werth seines Färbevermögens an, so würde man für den geringern von der nämlichnn Sorte und demselben Alter 45 als Werth seines Färbevermögens erhalten.

Die durch dieses Verfahren bei der Analyse des Belgischen Krappes in Vergleich mit dem andrer Länder erhaltenen Resultate bestätigen die in dem ersten Theile meiner Abhandlung festgestellte Thatsache, dass der Belgische Krapp, seinem Gehalte an Farbstoff nach, dem andrer Länder gleich ist.

Indem ich jetzt die in dieser Arbeit aufgestellten Resultate kurz zusammenfasse, beantworte ich dadurch auf eine sehr kategorische Weise die von der Brüsseler Akademie aufgegebenen Fragen.

1) *Wie gross ist die Menge des Farbstoffes unseres Krappes in Vergleich mit dem Krapp von Avignon und Seeland?*

Er hat hinsichtlich der theoretischen Menge und des Färbevermögens gleichen Werth.

2) *Kann man vom einheimischen Krapp dieselbe Nuance wie vom ausländischen erhalten?*

Ja.

3) *Hat der alte Krapp Vorzüge vor dem neuen?*

Ja.

Worin bestehen diese Vorzüge?

In einer Vermehrung des Färbevermögens, welche von den Wirkungen einer Gährung herrührt.

4) *Ein zuverlässiges Mittel anzugeben, um die Verfälschung und Quantität des Krappes zu erkennen.*

Diese Frage scheint mir durch die zuverlässigen und leichten Prüfungsmethoden, welche ich den Praktikern angebe, hinreichend aufgeklärt zu werden.

XXXVIII.
Anatomische und physiologische Untersuchungen über den Krapp.

Von

DECAISNE.

(*Journal de Pharmacie. Août 1838, p. 421. Auszug von Girardin.*)

Decaisne hat zahlreiche Versuche und vielfältige Beobachtungen über den Krapp angestellt, die ihn auf folgendes merkwürdige Resultat geführt haben: dass alle aus dem Krapp gezogene unmittelbare Stoffe nur chemische Verbindungen eines einzigen Productes sind, welches in der ganzen Pflanze ungleich vertheilt ist.

Ein Schluss, wie dieser, muss gewiss ein lebhaftes Verlangen erregen, die Thatsachen kennen zu lernen, worauf sich derselbe stützt, denn er steht mit dem in Widerspruch, was die neueren Chemiker seit zwölf Jahren über die chemische Constitution des Krappes gelehrt haben, indem sie in dieser Wurzel eine so grosse Anzahl besondrer Farbstoffe annahmen. Ich theile sogleich das Wesentliche von der Arbeit Decaisne's mit, welcher für seine scharfsinnigen Untersuchungen von der königlichen Akademie zu Brüssel im Jahre 1836 den Preis erhielt.

Die Krappwurzeln gehören ihrer Gestalt nach zu denen, welche man gemeiniglich mit dem Namen ästige Wurzeln bezeichnet. In der Jugend sind sie einfach, zertheilen sich aber

bald, so jedoch, dass der Hauptstamm immer einen grösseren Durchmesser beibehält. Die Structur der inneren Theile ist von der der andern Wurzeln nicht verschieden. So findet man von dem Umfange derselben nach dem Innern zu Rindenzellen, nachher ein mehr oder weniger dickes Zellgewebe, dessen innerster Theil sich theilweise mit dem Fasergewebe verbindet, das die den ganzen Mittelpunct der Wurzel einnehmenden Gefässe umgiebt. Diese Organisation ändert sich später nicht. Der einzige bemerkbare Unterschied besteht in einer verhältnissmässigen Vermehrung der Gewebe, deren verschiedene Schichten durch hinzugekommene neue Lagen dicker geworden sind. Diese Wurzeln sind im Anfange ihrer Entwickelung blassgelb und nehmen erst später eine dunklere Farbe an, wie diess auch in den verschiedenen Theilen der meisten andern Pflanzen mit dem Alter geschieht.

Untersucht man die in dem ganzen Zellgewebe der Wurzel verbreitete gelbe Flüssigkeit sorgfältig, so bemerkt man keinen darin schwebenden Farbstoff, und wird sie entweder durch die Wände der Zellen oder in dem Augenblicke beobachtet, wo sie nach irgend einer Verletzung hervorquillt, so scheint sie vollkommen durchsichtig zu sein. Indessen findet man im Innern der völlig trocknen Wurzel die Zellen noch gelb gefärbt (wenn man sie wieder weich werden lässt), wenn schon die Flüssigkeit völlig verschwunden ist. Es scheint also, dass die Flüssigkeit einen festen Farbstoff aufgelöst hielt; aber selbst in diesem Zustande ist er so ausserordentlich fein, dass man ihn bei den stärksten Vergrösserungen des Mikroskopes nicht bemerken kann.

Bei der vorigen Beobachtung wurde angenommen, dass die Theile gegen äussere Agentien gesichert waren; denn gestattet man diesen Agentien den Zutritt, so ist der Vorgang ein ganz andrer. Macht man z. B. entweder horizontale oder verticale Schnitte von einer jungen Wurzel und unterwirft dieselben einer mikroskopischen Untersuchung, so bemerkt man sogleich, dass der in der lebenden Pflanze so durchsichtige Saft sich trübt, wolkig wird und von der blassgelben Farbe, die er anfangs hatte, in die rosenfarbige übergeht. Bei Wiederholung derselben Beobachtung mit älteren Wurzeln bemerkt man dieselben Erscheinungen. Da aber in diesem Zeitpuncte

die gelbe Flüssigkeit selbst eine glänzendere Farbe angenommen hat, so zeigt ihre Verwandlung in Roth eine verhältnissmässige Intensität, und statt, wie im vorigen Falle, eine Rosenfarbe zu besitzen, erhält man eine der schönsten rothen Farben.

Wenn man die Umstände genau beachtet, unter denen diese rothe Färbung entstand, welche vor der Trennung der Theile nicht vorhanden war, so geräth man auf die Vermuthung, dass die Wirkung der Luft, der dieselben vorher entzogen waren, die Ursache, oder wenigstens eine der Ursachen dieser Veränderung sei. Diese Meinung erhält aber noch weit mehr Wahrscheinlichkeit, wenn man die Beobachtungen und Versuche noch weiter ausdehnt.

Auf einer dünnen Schnitte kann man den Modificationen folgen, welche die gelbe Farbe durch die Luft erleidet. So zeigt die rothe Färbung sich gewöhnlich zuerst in dem Theile des Zellgewebes, welcher den Gefässen am nächsten ist, unter denen sich die Saftgefässe befinden, nachher in den Zellen, welche die Zwischenräume der punctirten Gefässe des Centrums der Wurzel einnehmen, nachher endlich an verschiedenen Stellen des den fleischigen Theil, den Hauptsitz der gelben Flüssigkeit, bildenden Zellgewebes.

Krappschnitten, in Wasser gelegt, das durch Kochen von Luft befreit war, behalten darin immer die gelbe Farbe, die sie vor dem Versuche hatten. Dünne Schnitten frischer Wurzeln, unter Glocken gebracht, welche mit verschiedenen über Quecksilber gesammelten Gasen angefüllt waren, blieben acht Tage darin, ohne in ihrer Färbung die geringste Veränderung zu erleiden. Bringt man aber unter die Sauerstoffgas enthaltenden Eprouvetten einige Tropfen Wasser, so findet die rothe Färbung fast augenblicklich statt. So lange das Gas rein und trocken ist, findet die rothe Färbung nicht statt, weil es die auf der Oberfläche befindlichen Zellen ausgetrocknet hat; sobald es sich aber selbst im Wasser auflösen konnte, brachte es die an der Luft eintretenden Erscheinungen fast augenblicklich hervor.

Dünne Schnitten junger Wurzeln, einige Stunden der Luft ausgesetzt, nahmen oft, nachdem sie die gewöhnlichen Veränderungen in ihrer Färbung erlitten hatten, eine violette oder

schwärzliche Farbe an, was bei den alten Wurzeln nicht bemerkt wurde.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, dass die Krappwurzeln im lebenden Zustande keine andre Farbe als die gelbe besitzen und dass dieser Farbstoff sich nur durch die zunehmende Intensität, die er mit der Zeit erhält, unterscheidet. Diese Thatsachen lassen sich leicht beobachten. Man darf nur zwei Wurzeln von verschiedenem Alter zerbrechen und ihre Färbung nicht nur im Augenblicke der Verletzung selbst, sondern auch, wenn die Luft die Natur des Saftes verändert hat, genau beobachten. Man wird alsdann bemerken, dass diese Flüssigkeit vollkommene Durchsichtigkeit besitzt, wenn man sie in den Zellen beobachtet, ehe der Einfluss der atmosphärischen Luft auf sie wirkte, dass sie keine in ihr schwebende Substanz zu enthalten scheint, dass sie aber, sobald dieser Einfluss sich äussert, sich trübt, körnig wird und die Theile der Zellen dunkler macht, mit denen sie in Berührung ist. Die Körnchen scheinen die Natur der Gummiharze zu besitzen; sie sind zum Theil in Alkohol löslich, die Jodtinctur färbt sie nicht blau, ihr Durchmesser ist fast gleich, sie sind aber nur wahrnehmbar, wenn sie sich zusammengehäuft haben. Einzeln sind sie kaum sichtbar, da man sie vermittelst eines vortrefflichen in 300tel Millimeter getheilten Mikrometers wegen ihrer Feinheit noch nicht genau zu messen im Stande ist.

Die Krappwurzeln, welche mehrere Jahre alt sind, zeigen nur die eben angegebenen gefärbten Puncte, und man kann diese Beobachtung machen, man mag nun die frische Pflanze untersuchen, oder getrocknete Wurzeln wieder eingeweicht haben. Das Vorhandensein der gelben Farbe ist alles, was Decaisne in Bezug auf Färbung beobachten konnte, und diese so einfache Bemerkung von der Abwesenheit des rothen Farbstoffes vor dem Pulvern der Wurzel scheint man bis jetzt noch nicht gekannt zu haben.

Jedoch ist diese Beobachtung, die schon Chevreul (*Leçons de Chimie appliquées à la teinture p. 29–30*) machte, auch in einer Abhandlung von E. Köchlin enthalten, welche in *No. 3. Vol. 1.* der *Bulletins de la Société de Mulhausen* steht. Dessenungeachtet haben Schriftsteller, welche über diesen Gegenstand vollständiger gehandelt haben, wie De Candolle,

Wahlenberg, Bastet u. s. w. die Ansicht, als hätten die Wurzeln schon während ihres Lebens die rothe Farbe, und als erlitten sie durch die anderweitigen Operationen, denen sie unterworfen werden, keine Veränderung.

Mehrere Fabricanten, denen Decaisne seine Beobachtungen mittheilte und denen er zeigte, wie die Wurzeln alle Grade der Färbung bis zu der, die sie beim Pulvern erreichen, durchlaufen, während sie zuvor keine Spur von rother Farbe zeigen, versicherten dem Verfasser, dass diese Bemerkung nothwendiger Weise Modificationen bei ihrer Fabrication herbeiführen müsste.

Die rothe Färbung ist also eine von dem Leben ganz unabhängige chemische Erscheinung. Die gelbe Färbung dagegen scheint aus einer jene hindernden Lebensthätigkeit zu entstehen. Bringt man z. B. zur Vergleichung zwei Stücke Wurzel, das eine im lebenden, das andere im trocknen Zustande in eine Flasche, so behält das erste seine gelbe Farbe, während das zweite sich roth färbt und zuletzt binnen zwei Tagen eine violette Farbe annimmt.

Um endlich die Lebenskraft der Zellen darzuthun und zu beweisen, dass die Erzeugung des Farbstoffes ganz durch ihre eigene Wirkung bestimmt wird, liess Decaisne junge Wurzeln in destillirtem Wasser wachsen. Sie entwickelten sich nicht sehr, aber das Gewebe ihrer Wurzeln sonderte dessenungeachtet eine gelbe Flüssigkeit ab, und der Verfasser bemerkte nicht, dass sie weniger gefärbt war, als wenn die jungen Pflanzen von gleicher Grösse sich in der Erde entwickelt hatten.

Diese Färbung hängt also von einer eigenthümlichen Wirkung der Zellenhäute ab. Wollte man aber noch weiter gehen und die Erklärung dieser Erscheinung versuchen, so hiesse diess das bis jetzt unauflösliche Problem der Lebensthätigkeit auflösen wollen.

Ich will Decaisne weder bei seiner Beschreibung von der anatomischen Structur des Stammes des Krappes noch bei der Angabe seiner physiologischen Versuche über dieses Organ folgen; ich will blos das erwähnen, dass er völlig dargethan hat, dass der grüne Farbstoff der Blätter sich in einen gelben verwandeln kann, welcher dem der jungen Wurzeln analog

nach Verlauf von 3 Jahren aus der Erde genommen werden darf; dass vornehmlich diese Regel in nördlichen Ländern beobachtet werden muss, wo die Vegetation nicht so lange dauert;

5) dass die Manipulationen zum Zweck haben, die mit dem gelben Farbstoffe angefüllten Theile mit der atmosphärischen Luft in Berührung zu bringen, dass folglich, je besser der Krapp, um schöne Farben zu erhalten, zertheilt wird, um desto beträchtlicher auch die Umwandlung in Roth wird.

XXXIX.

Ueber eine neue Säure, welche durch Einwirkung des Chlors auf die Essigsäure entsteht.

Von DUMAS.

(Compt. rend. 811. p. 474.)

Vor einiger Zeit habe ich festgestellt, dass, wenn man krystallisirbare Essigsäure der Einwirkung des trocknen Chlors unter Einfluss des Sonnenlichts aussetzt, sich eine chlorhaltige, krystallisirbare, flüchtige Säure bildet, während zugleich verschiedene andere Producte entstehen, welche schwer von derselben zu trennen sind.

Ich löste diese Säure in Wasser auf, verdampfte die Flüssigkeit im luftleeren Raum und destillirte den trocknen Rückstand über wasserfreier Phosphorsäure. Ich erhielt dadurch endlich eine neue Säure in reinem Zustande. Ihre Analyse gab mir folgende Formel:

$$C_4\ H_2\ Cl_6\ O_4.$$

Ich verificirte diese Analyse durch die des Weingeist- und Holzgeistäthers dieser Säure, wie auch durch die ihres Kalksalzes.

Literatur.

Chemie der organischen Verbindungen von Carl Löwig, Dr. d. Med. u. Ph., Prof. d. Chemie etc. 1. Bd. 1. Lief. Organische Säuren. Zürich. Druck und Verlag von Fr. Schulthess. 1838. 8. 304 S.

Vorlesungen über die Chemie für gebildete Leser aus allen Ständen. Nach *Laugier's Cours de Chimie générale* von Friedrich Wolff, Professor. Erster Band. Neue, mit der ersten Auflage gleichlautende Ausgabe in 4 Heften, à ½ Thlr. Berlin. Verlag der Voss'schen Buchhandlung. 1838. 8.

Professor Graham's Elements of chemistry, containing Nomenclature, Notation, and Principles of chemical Philosophy. Part. second. of six sheets. 8. 2 sh.

Chemistry of organic bodies, — Vegetables. By Thomas Thomson, M. Dr. etc. One large Volume. 8. London: J. B. Baillière. Boards 21 sh.

Nouveau système de Chimie organique fondé sur de nouvelles Méthodes d'observation etc. Par F. V. Raspail. Deuxième Edition. 3 Vol. 8., mit einem Atlas von 20 Tafeln. Paris, 1838.

XL.

Beiträge zur näheren Kenntniss der Schwefelcyanmetalle.

Von

Dr. C. Claus.

(Bulletin scientifique etc. de St. Petersbourg. T. 4. n. 13.)

Das Schwefelcyan und dessen Verbindungen mit den Me-llen haben durch die wichtige Entdeckung des Melons und er aus diesem darstellbaren Körper bedeutend an Interesse ge-onnen; dessenungeachtet sind viele der Schwefelcyanmetalle och nicht näher untersucht, und wir kennen eine nicht geringe nzahl derselben nur aus den vorläufigen Reactionsversuchen orret's.

Bei ähnlichen Reactionsversuchen, welche ich mit der Auf-sung des Schwefelcyankaliums auf die verschiedenen Metalle lze anstellte, nahm ich Erscheinungen wahr, welche ich für eu halte und in Folgendem mittheile.

Schwefelcyankalium und Kupfersalze.

Wird zu einer verdünnten Auflösung des schwefelsauren der salpetersauren Kupferoxydes eine ebenfalls verdünnte Auf-sung des Schwefelcyankaliums gethan, so ändert sich die blaue arbe der Kupfersalzlösung in eine zeisiggrüne um; beim längern-tehen wird die Flüssigkeit trübe, dann milchig und zuletzt heidet sich ein weisses Sediment ab, das sich vollkommen so ie das Kupfersulfocyanür verhält. Es löst sich in frisch dar-estelltem, mit Wasser vermischtem Zustande zu einer farblo-n Flüssigkeit in Ammoniak auf, wird durch Oxydation in die-r Lösung an der Luft blau gefärbt und giebt, mit Aetzkali-sung behandelt, gelbes Kupferoxydulhydrat. Das getrocknete alz verhält sich anders zum Ammoniak; es löst sich nämlich um Theil auf, zum Theil wird es zu einem gelben basischen alz zersetzt. In einer Glasröhre kann es, ohne zersetzt zu erden, bis + 200° erhitzt werden, wobei es etwas Wasser bgiebt; über diese Temperatur hinaus schwärzt es sich, wird ersetzt und giebt, bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt, chwefelblausäure, Schwefelkohlenstoff, Cyan, Schwefel und koh-nsaures Ammoniak. Als Rückstand bleibt eine schwarze Masse,

die aus Schwefelkupfer und Kohlenkupfer zu bestehen scheint, denn mit Salpetersäure behandelt, löst sie sich unter starkem Aufbrausen und Bildung von Schwefelsäure zum Theil zu einer blauen Auflösung, während ein gelbbrauner Rückstand ungelöst bleibt, der aus Schwefel und Kohle besteht, beim Erhitzen in einem Platinlöffel schweflige Säure giebt und eine schwarze Kohle zurücklässt. Wurde dieses Kupfersulfocyanür mit starker Salpetersäure übergossen, so wurde es unter Aufbrausen schwarz, nach einiger Zeit trat ein noch stärkeres Aufbrausen ein und das Ganze löste sich zu einer grünen Flüssigkeit, in welcher der Schwefel des Schwefelcyans zu Schwefelsäure oxydirt war.

Um mich zu überzeugen, dass dieser Körper das Kupfersulfocyanür sei, unterwarf ich ihn einer Analyse: 1 Gr. des bei + 115° getrockneten Salzes wurde mit Königswasser in einem langhalsigen Kolben oxydirt und mit Chlorbaryum gefällt. Es resultirten hierbei 182 Gr. schwefelsauren Baryts, der 0,467 Schwefelcyan entspricht. Nachdem das überflüssig zugesetzte Barytsalz mit Schwefelsäure entfernt worden war, wurde die siedende Auflösung mit Aetzkalilösung gefällt, der erhaltene Niederschlag mit siedendem Wasser gut ausgesüsst, getrocknet, geglüht. Er wog 0,629 Gr., welche 0,503 Kupfer entsprechen. Das Salz enthält dem zufolge in 100 Theilen:

50,30	Kupfer
46,70	Schwefelcyan
3	Verlust (Wasser)
100;	

nach **Berzelius**'s Analyse enthielt das Salz:

48,86	Kupfer
44,27	Schwefelcyan
6,87	Wasser
100.	

Beim starken Trocknen hatte das Salz einen Theil seines Wassers abgegeben. Es ist, dieser Analyse nach, mit einem sehr geringen Ueberschuss von Schwefelcyan ganz so zusammengesetzt, wie das auf anderweitige Art dargestellte, von **Berzelius** analysirte Kupfersulfocyanür.

Anders sind die Erscheinungen, wenn man eine concentrirte Lösung des schwefelsauren oder salpetersauren Kupferoxydes mit einer ebenfalls concentrirten Lösung des Schwefel-

cyankaliums vermischt. Es fällt hierbei ein sammtschwarzer Niederschlag heraus, die Flüssigkeit wird sauer und riecht ziemlich bemerkbar nach Schwefelsäure. Man darf keinen Ueberschuss von Schwefelcyankalium hinzusetzen, sonst wird das Präcipitat grau. Die Flüssigkeit, in welcher die Präcipitation vorgenommen wurde, hat sich intensiv grün gefärbt, ist sauer geworden und lässt die Schwefelblausäure durch Geruch und Reagentien erkennen.

Der erhaltene schwarze Niederschlag, welcher Kupfersulfocyanid ist, kann nicht ausgesüsst werden, da er die merkwürdige Eigenschaft besitzt, vom Wasser in eine grüne Lösung und in ein weisses Pulver, in das Kupfersulfocyanür, zu zerfallen. Zur völligen Zersetzung gehört jedoch eine sehr grosse Menge Wasser, so dass 10 Gr. des Niederschlags ungefähr 4 Liter Wasser bedürfen. Beim Aussüssen mit einer geringeren Menge Wasser wird der Niederschlag grau und ist nun ein Gemenge von Schwefelcyanür und Schwefelcyanid. Durch's Aussüssen auf dem Filter gelingt es nur sehr schwer, das schwarze Salz in das weisse überzuführen. Am leichtesten erreicht man diesen Zweck, wenn man den noch feuchten Niederschlag vom Filter in ein grosses Zuckerglas thut und nach und nach mit der gehörigen Menge Wasser vermischt. Nach Maassgabe des hinzugefügten Wassers wird das schwarze Salz immer heller, bis es bei den letzten Antheilen des Wassers fast ganz weiss wird. Diese merkwürdige Erscheinung, die, so viel mir bekannt ist, kein Analogon in der Chemie aufzuweisen hat, lässt mich hinsichtlich ihrer Erklärung noch in Ungewissheit, da Versuche, welche ich auf mannigfaltige Weise zu diesem Behufe anstellte, mich zu keinem entscheidenden Resultate führten. So viel jedoch ist gewiss, dass das Kupfersulfocyanid bei Gegenwart von Wasser freie Schwefelblausäure entwickelt, welche man beim Trocknen des feuchten Salzes sehr deutlich durch den Geruch und durch das Rothfärben des Filters erkennen kann. Man könnte daher annehmen, dass das Schwefelcyankupfer auf ähnliche Weise wie die Chloride des Antimons und Wismuths durch Wasser zersetzt werde, mit dem Unterschiede, dass der Sauerstoff des zersetzten Wassers sich nicht auf einen Theil des Metalls werfe und so die Entstehung eines basischen Salzes bedinge, sondern entweder frei werde oder mit dem Wasser sich

zum Wasserstoffhyperoxyd vereinige. Auch die grüne Flüssigkeit, in welche das Kupfersulfocyanid beim Verdünnen mit Wasser zerfallen ist, enthält freie Schwefelblausäure und lässt beim Abdampfen eine geringe Menge Schwefelcyanür und Schwefelcyanid herausfallen. Auch von Weingeist wird das Salz, jedoch langsamer als von Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelcyanür und in sich auflösende Schwefelblausäure zersetzt, beim Sieden geht diese Zersetzung leichter vor sich.

Dass das schwarze Salz ein Kupfersulfocyanid sei, davon überzeugt man sich durch die Analyse. In Ammoniak löst sich nur ein geringer Theil mit intensiv blauer Farbe, während ein anderer zu einem gelben, dem aus dem Cyanür erhaltenen ganz ähnlichen basischen Salze zersetzt wird. Aetzkalilösung verwandelt es in ein gelbgrünliches Pulver, das aus Kupferoxyd und Kupferoxydulhydrat besteht. In einer Glasröhre über der Weingeistlampe erhitzt, giebt es anfangs etwas Schwefelblausäure, dann Schwefelkohlenstoff, es sublimirt sich hierauf ziemlich viel Schwefel und als Rückstand bleibt eine braune Masse, die sich, wie der aus dem Schwefelcyanür durch's Glühen erhaltene Rückstand verhält, mit dem Unterschiede, dass hier nach dem Behandeln mit Königswasser, wobei das Kupfer und der meiste Schwefel ausgezogen und oxydirt wird, ein gelber Rückstand bleibt, der dem Melon sehr ähnlich ist.

Im möglichst trocknen Zustande hat es keinen Geruch, ist aber sehr hygroskopisch und lässt im feuchten Zustande den Geruch nach Schwefelblausäure wahrnehmen. Es ist bei einer Temperatur, die nur wenige Grade die des siedenden Wassers übersteigt, zersetzbar, und überzieht, längere Zeit in einem Glase bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, die innere Fläche desselben mit einem gelben, dünnen Anfluge. In einer höchst concentrirten Lösung des Schwefelcyankaliums löst es sich mit brauner Farbe unter Entwicklung von Schwefelblausäure und Aufbrausen auf, und lässt, nach dem Verdünnen mit Wasser, Kupfersulfocyanür herausfallen, das durch die Wirkung jenes Salzes, wahrscheinlich ein Doppelsalz von blauer Farbe aus Schwefelcyankalium und Kupferschwefelcyan bestehend, gebildet wird, das aber nur in concentrirter Lösung bestehen kann und von Wasser zerlegt wird. Es wird ferner daraus erklärlich, woher es kommt, dass das Kupfersulfocyan, mit Kalilösung behandelt,

Kupferoxydulhydrat giebt, weil das sich bildende Schwefelcyankalium einen Theil des Salzes in Cyanid umändert, das nun durch den Ueberschuss an Kali in Kupferoxydhydrat zersetzt wird. Den Uebergang des Kupfersulfocyanürs in das Cyanid kann man wahrnehmen, wenn man ersteres Salz mit starker Salpetersäure übergiesst, wo es unter Aufbrausen und theilweisem Verluste von Metall schwarz wird. Um sich anderweitig zu überzeugen, dass dieses Salz, welches in seinem Verhalten gegen Aetzalkalien zwar nicht einem Kupferoxydulsalze entspricht, doch ein Sulfocyanid, wie die Analyse darthut, sei, stellte ich das Salz direct aus Kupferoxydhydrat und Schwefelblausäure dar und erhielt eine ganz ähnliche schwarze Verbindung, welche alle Eigenschaften der früher beschriebenen besass.

Da das Salz nicht ausgewaschen und ohne Zersetzung nicht getrocknet werden konnte, daher einen Theil seines Schwefelcyans verloren hatte und mit einem geringen Antheil schwefelsauren Kali's verunreinigt sein musste, so erwartete ich von der Analyse kein sehr genaues Resultat, sondern begnügte mich, annäherungsweise das Verhältniss des Schwefels zum Kupfer in diesem Salze zu erforschen.

Es wurde zu diesem Behufe zu wiederholten Malen 1 Gr. des schwarzen Pulvers auf ähnliche Weise wie das Kupfersulfocyanür analysirt.

Als Mittel von einer grossen Anzahl Analysen ergab sich 0,450 Kupferoxyd und 2,378 schwefelsaurer Baryt, welche 0,359 Kupfer und 0,596 Schwefelcyan entsprechen.

Es enthält demnach in 100 Theilen:

35,9 Kupfer
59,7 Schwefelcyan
4,4 Verlust.

Der Rechnung nach müssen 100 Theile bestehen aus:

35,07 Kupfer
64,93 Schwefelcyan.

Man sieht hieraus, dass sich das Verhältniss des Schwefelcyans zu Kupfer der Formel $Cu\ddot{C}y$ nähert, obgleich ein geringer Antheil des gefundenen Schwefelcyans auf Rechnung der mit dem Kali verbundenen Schwefelsäure veranschlagt werden muss.

Schwefelcyankalium und Queksilberoxydulsalze.

Die beiden dem Quecksilberoxydul und Oxyde entsprechenden Schwefelcyanverbindungen sind von mehreren Chemikern dargestellt und untersucht worden; dessenungeachtet erlaube ich mir hier Bemerkungen über das Quecksilberschwefelcyanür.

Es werden in den chemischen Lehrbüchern 2 verschiedene Salze unter diesem Namen aufgeführt, ein gelbes und ein weisses. Ersteres soll durch's Erhitzen des Cyanquecksilbers mit Schwefel, oder auch durch's Kochen einer Lösung des Quecksilberschwefelcyanids mit überschüssigem Quecksilberoxyde, letzteres durch's Fällen einer Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit Schwefelcyankalium, erhalten werden. Es ist mir nicht gelungen, das gelbe Salz darzustellen, während die Gewinnung des weissen Sulfocyanürs keiner Schwierigkeit unterliegt. Dieses Salz wird von der Salpeter- und Salzsäure bekanntlich wenig angegriffen, zerlegt sich aber ungemein leicht und sogleich bei gewöhnlicher Temperatur mit Königswasser übergossen. In einem Glasröhrchen erhitzt, bläht es sich sehr stark auf und hinterlässt, bei Bildung von Schwefelkohlenstoff, Cyan und Schwefelquecksilber, zuletzt bei starkem Erhitzen Melon. Mit Aetzkali übergossen, wird es anfangs schön gelb, später schwarz. Diese Erscheinung wird aus dem Folgenden klar werden.

Ich unterwarf dieses Salz der Analyse. Es wurden 1,6 Gr. desselben mit Königswasser in einem langhalsigen geräumigen Kolben oxydirt, durch's Abrauchen der Flüssigkeit unter Hinzufügung von Salzsäure bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs die Salpetersäure entfernt, und zuletzt mit einer concentrirten Zinnchlorürauflösung die noch heisse Flüssigkeit gefällt. Hierbei wurde alles Quecksilber sogleich metallisch niedergeschlagen und in zusammenhängenden Tropfen am Boden des Kölbchens erhalten. Die Menge desselben betrug 1,235 Gr. Eine gleich grosse Quantität des Salzes wurde abermals mit Königswasser oxydirt und durch Chlorbaryum niedergeschlagen. Die Quantität des gut ausgesüssten und geglühten schwefelsauren Baryts betrug 1,42 Gr., welches 0,3638 Schwefelcyan entspricht.

Es bestehen demnach 100 Theile dieses Salzes:

Dem Versuche nach.	Der Rechnung nach.
77,19 Hg	77,52 Hg
22,73 C̈y	22,48 C̈y
99,92.	100,00.

Dieses Verhälniss entspricht gleich der Formel Hg_2 C̈y. Da dieses weisse Salz eine wasserleere Schwefelcyanverbindung ist, fo fragt sich, ob jenes gelbe Salz eine isomerische Modification oder eine anderweitige Verbindung ist. Seiner schweren Oxydirbarkeit in Königswasser wegen, zumal des durch's Schmelzen erhaltenen, könnte man es vielleicht als eine Melonverbindung mit Quecksilber ansehen.

Nur wenn man verdünnte Auflösungen des salpetersauren Quecksilberoxyduls und Schwefelcyankaliums auf einander einwirken lässt, erhält man jenes eben beschriebene weisse Quecksilbersulfocyanür; wendet man aber concentrirte Lösungen an, so fällt ein schwerer, schwarzgrauer Niederschlag heraus, der grösstentheils aus metallischem Quecksilber besteht, während in der Lösung ein Quecksilberoxydsalz enthalten ist, das sich durch Kalilösung leicht nachweisen lässt. Es ist nämlich durch die Tendenz des Schwefelcyankaliums, mit dem Quecksilbersulfocyanide ein Doppelsalz zu bilden, ein Theil des Quecksilbers des Oxydulsalzes desoxydirt worden. Hieraus ist nun das Gelbwerden des Schwefelcyanürs des Queksilbers mit Kalilauge ersichtlich, denn in dem Moment, in welchem Kali dem Salze Schwefelcyan entzieht, bildet sich auch Quecksilbersulfocyanid und metallisches Quecksilber, ersteres wird durch überschüssiges Kali zersetzt und das Quecksilberoxyd ausgeschieden.

Diese Ansicht wird durch folgende Versuche vollkommen gerechtfertigt.

Reibt man Quecksilberchlorür und Schwefelcyankalium in dem Verhältniss ihrer Atomgewichte zusammen, und übergiesst diese Mischung nach und nach mit Wasser, so wird sie schwarz; sondert man den Niederschlag von der Lösung, so findet man, dass er grösstentheils aus metallischem Quecksilber besteht, der mit wenigem unzersetzt gebliebenen Calomel vermischt ist. Die Lösung ist farblos, giebt, mit Aetzkali im Ueberschuss behandelt, einen orangegelben Niederschlag, der kein reines Quecksilberoxyd ist, und der, selbst nach dem sorg-

fältigsten Auswaschen, einen kleinen Rückhalt von Schwefelcyan enthält. Aetzammoniak giebt einen schön citronengelben, dem hellsten Chromblei ähnlichen Niederschlag, auf den ich seines eigenthümlichen Verhaltens wegen später wieder zurückkommen werde.

Wird die Auflösung verdampft und dann der Ruhe überlassen, so schiessen daraus zwei Salze an: zuerst ein in gelben tafelförmigen Prismen krystallisirendes Doppelsalz aus Cyankalium und Quecksilbersulfocyanid bestehend, und hierauf ein in glänzend weissen Octaëdern und Cuben, Chlorkalium mit einem nicht unbedeutenden Gehalte an Quecksilbersulfocyanid.

Das gelbe Doppelsalz ist ziemlich schwer, verliert beim Trocknen seine schöne orangegelbe Farbe und wird hell und missfarbig, löst sich nur sehr schwer in kaltem Wasser; siedendes Wasser löst es leichter, von Alkohol, besonders in der Siedhitze, wird es leicht gelöst, und krystallisirt aus beiden Lösungen in feinen nadelförmigen Krystallen, die sich sternförmig strahlig gruppiren, mit blendend weisser Farbe und Perlmutterglanze, heraus. Auch in Aether ist es löslich, in einer Lösung von Chlorkalium und besonders Salmiak ist es ungemein leicht löslich. In einer Glasröhre bis + 180° erhitzt, wird es gelb, dann schwarz, entwickelt beim stärkeren Erhitzen Cyan, Schwefelkohlenstoff; es sublimirt sich Schwefelquecksilber und Schwefel, und als Rückstand bleibt Schwefelcyankalium, dem höchst wahrscheinlich etwas Melonkalium beigemengt ist. Mit Aetzkali giebt es schwefelcyanhaltiges Quecksilberoxyd und mit Ammoniak das schöne gelbe Präcipitat.

Das Salz wurde auf folgende Weise analysirt:

Ein Gramm desselben wurde mit dem dreifachen Gewichte salpetersaurem Ammoniak vermischt, in einem glühenden Platintiegel in kleinen Portionen verpufft und hierauf stark geglüht. Es resultirten in 2 Versuchen 0,215 und 0,210 schwefelsaures Kali, welches 0,096 Kalium entspricht.

Eine gleiche Quantität des Salzes oxydirte ich mit Königswasser, rauchte die Flüssigkeit bis zur Trockne ab und glühte das Salz stark in einem Platintiegel. Hierbei erhielt ich 0,216 schwefelsaures Kali.

Ein Gramm des Salzes mit dem doppelten seines Gewichtes Salpeter und mit dem sechsfachen kohlensaurem Kali ge-

mischt und in einem Platintiegel geglüht, hierauf den Rückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst und dann mit salpetersaurem Baryt gefällt, gab in drei Versuchen 1,732, 1,738 1,731 schwefelsauren Baryt, welcher 0,435 Schwefelcyan entspricht.

Die vom schwefelsauren Baryt gesonderte Flüssigkeit gab, mit salpetersaurem Silber behandelt, nur Spuren von Chlor an. Ein Gramm des Salzes wurde in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt. Hierbei hatte sich 1,236 trocknes Schwefelcyansilber gebildet, das 0,434 Schwefelcyan entspricht. Ich hatte mich schon früher bei der Analyse des bereits genau untersuchten Schwefelcyankaliums von der Anwendbarkeit der Methode, das Schwefelcyan als Schwefelcyansilber zu bestimmen, überzeugt.

Ein Gramm des Salzes wurde mit Königswasser oxydirt, die Auflösung bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs mit Salzsäure abgeraucht und dann mit Zinnchlorür gefällt. Drei Versuche gaben 0,457, 0,455, 0,458 metallisches Quecksilber.

Es besteht demnach das Salz in 100 Theilen aus:

9,6	Kalium
45,8	Quecksilber
43,5	Schwefelcyan
98,9.	

Diese Zusammensetzung entspricht annäherungweise der Formel $K\ddot{C}y + 2Hg\ddot{C}y$. Es ist um 0,6 Procent Kalium zu viel, zugleich ist aber auch 2,7 Procent Schwefelcyan mehr, als zur Sättigung alles Kaliums und alles Quecksilbers nöthig ist, vorhanden.

Es wurde nun das aus der weingeistigen Lösung herauskrystallisirte gereinigte weisse Salz auf ähnliche Weise der Analyse unterworfen, und aus 1 Gramm des zu wiederholten Malen analysirten Salzes folgende Resultate erhalten:

Schwefelsaures Kali	0,198	Schwefelcyansilber	1,192
„ „	0,186	„ „	1,189
Quecksilber	0,471		
„	0,470.		

Das Salz gab ferner beim starken Trocknen 1 Procent Wasser ab. Es besteht demnach in 100 Theilen aus:

9,1	Kalium
41,1	Quecksilber
41,8	Schwefelcyan
1,0	Wasser
99,0.	

Dieses Verhältniss entspricht genau der Formel $K\ddot{C}y + 2Hg\ddot{C}y$. Aber auch hier sind 1,5 Procent Schwefelcyan zu viel. Rechnet man den Verlust des Wassers, so hat man $K\ddot{C}y + 2Hg\ddot{C}y + \dot{H}$.

Das andere früher erwähnte aus Chlorkalium und Quecksilbersulfocyanid bestehende kann eher für ein mit letzterer Verbindung verunreinigtes Chlorkalium als für ein Doppelsalz angesehen werden, denn es gab, in einer Glasröhre der Glühhitze ausgesetzt, die Zersetzungsproducte des Quecksilbercyanids und es bleibt Chlorkalium ohne den geringsten Metallgehalt zurück, dabei hatte das Ganze 14 Procent an Gewicht verloren.

Den früher erwähnten gelben Niederschlag, den Ammoniak aus der Lösung von $K\ddot{C}y + 2Hg\ddot{C}y$ gefällt hatte, hielt ich anfangs für eine dem *Mercurius praecipitatus albus* analoge Verbindung, in der das Chlorquecksilber durch Schwefelcyanquecksilber ersetzt werde, allein das Verhalten dieses Körpers und die Analyse desselben scheinen nicht dafür zu sprechen. Für sich bis zu + 180° erhitzt, zersetzt es sich plötzlich unter einer kleinen Explosion, es wird ein Theil der Masse mit einem grauen Rauche herausgeschleudert, die Röhre überzieht sich mit einem metallglänzenden Anfluge von Schwefelquecksilber und metallischem Quecksilber und als Rückstand bleibt ein gelber Körper, der beim starken Erhitzen Melon zurücklässt. Mit einer grossen Menge Aetzkalk vermischt, lässt es sich ohne Explosion in einer Glasröhre erhitzen. Hierbei nimmt man keinen Geruch nach Ammoniak wahr. Nimmt man Kalkerdehydrat oder befeuchtet man die Masse mit Wasser, so entwickelt sich beim Erhitzen eine bedeutende Menge kohlensaures Ammoniak, ein Verhalten, das alle nicht ammoniakhaltige Schwefelcyanmetalle unter ähnlichen Umständen zeigen. Die Verpuffung des gelben Körpers nimmt sich besonders schön aus, wenn man einige Gramme desselben in einer anderthalb Zoll langen und 5 Linien breiten Glasröhre im Oelbade bis + 180°

nach und nach erhitzt. Das Ganze wird plötzlich unter Entzündung mit blauer Flamme und Entwickelung von schwefliger Säure in einer dicken Wolke herausgeschleudert. Es ist dieser Körper ein basisches Salz, aus Quecksilbersulfocyanid und Quecksilberoxyd bestehend. Aus dieser Zusammensetzung ist das Phänomen der Verpuffung leicht erklärlich: denn da das Quecksilbersulfocyanid beim Erhitzen leicht zersetzt wird und Schwefelkohlenstoff entwickelt, da ferner das leicht reducirbare Quecksilberoxyd damit in Berührung kommt, so ist eine plötzliche Verbrennung des Schwefelkohlenstoffes mit dem Sauerstoff des Quecksilberoxydes die nothwendige Folge.

Von Säuren und Alkalien wird es wenig angegriffen, letztere entziehen ihm nur wenig Schwefelcyan; Kalilange, damit gekocht, giebt kein Ammoniak und macht das Pulver missfarbig.

Dieses Salz, auf oben angeführte Weise analysirt, gab in 100 Theilen:

79,8	Quecksilber
15,6	Schwefelcyan.

Theilt man der hier gefundenen Menge des Schwefelcyans die zu ihrer Sättigung gehörige Menge Quecksilber mit, so werden 26,8 Theile oder nahezu der dritte Theil der gefundenen Quecksilbermenge dazu erfordert. Die übrigen 53,0 Quecksilber erfordern, um in Oxyd überzugehen, 4,18 Oxygen, welche den Verlust der Analyse decken; und es kann daher das Salz als aus einem Atom Quecksilbercyanid und aus 2 Atomen Quecksilberoxyd bestehend $= Hg\ddot{C}y + 2\dot{H}$ betrachtet werden.

XLI.

Bericht der Herren Pelouze und Dumas über die Abhandlung des Herrn Horace Demarçay „über die Natur der Galle." *)

Dumas, Berichterstatter.

(Im Auszuge aus: *Compt. rend. 811, p. 425.*)

Unter den Flüssigkeiten der thierischen Oekonomie befindet sich eine, die Galle, welche durch die Wichtigkeit ihrer Functionen die ganze Aufmerksamkeit der Physiologen und dann die der Chemiker in Arspruch genommen hat.

*) Dieses Journ. Bd. 15, p. 193.

So finden wir, ohne zu einer entfernten Epoche zurückzugehen, eine Anzahl von Arbeiten dazu bestimmt, ihre Natur aufzuklären. Die ganze Welt weiss, dass unser berühmter College, Hr. Thénard, sich namentlich mit dem Studium derselben beschäftigt, und mehrere bestimmt unterschiedene Substanzen darin entdeckt hat. Seit dieser Arbeit hat Hr. Berzelius selbst eine sehr vollständige Analyse der Galle angestellt. In den letzten Jahren haben einerseits Hr. Braconnot, andrerseits die Herren Tiedemann und Gmelin sehr ausgedehnte Untersuchungen über diese Flüssigkeit ausgeführt: es wird in diesem Berichte oft die Rede von den Resultaten sein, welche von den deutschen Chemikern erhalten worden sind. Endlich hat sich unser ausgezeichneter College, Hr. Chevreul, mit sehr zahlreichen Versuchen über die Galle beschäftigt; diejenigen, welche er über diesen Gegenstand bekannt gemacht hat, lassen es lebhaft bedauern, dass sie nicht in ihrem ganzen Umfange zur Kenntniss der Chemiker gebracht worden sind *).

*) Hr. Chevreul zeigte am 4. August 1823 der Academie die Gegenwart eines orangerothen und eines grünen Stoffes in der Galle und einer gelben Flüssigkeit an, welche aus den Leichen von an Zellgewebeverhärtung gestorbenen Kindern gewonnen war.

(*Mémoire du Muséum T. X. p. 450.*)

Am 19. Juli 1824 las er in der Academie eine Note, welche die Entdeckung des *Cholesterins* in der Galle der Menschen, der Bären etc. zum Gegenstand hatte, und die der *Margarin-* und *Oleïnsäure*. Er beschrieb die Eigenschaften eines rothfärbenden Stoffes in der Galle. Diese Resultate waren der philomathischen Gesellschaft im Anfange des Jahres 1824 angezeigt worden.

(*Mémoire du Muséum T. X. p. 239.*)

Er zeigte in einer, in der Academie am 30. August 1824 gelesenen Denkschrift, dass der Farbstoff der Ochsengalle nur in sehr geringer Menge darin enthalten ist, und dass er sich schnell unter dem Einfluss des Sauerstoffs und des Kali's zersetzt.

(*Mémoire du Muséum T. XII. p. 378.*)

Bei dem Worte *Picromel* im *Dictionnaire des Sciences naturelles*, welches im November 1825 gedruckt wurde, sagt Hr. Chevreul, dass die Galle drei Farbstoffe enthalten könnte, einen rothen, einen blauen und einen gelben. Er beschreibt einen aus der Schweinegalle ausgezogenen Stoff, welchen er seitdem *Acide picrique* genannt hat. (*V. 30e Leçon de Chimie appliquée à la Teinture. p. 260.*)

Diese verschiedenen Versuche, angestellt unter verschiedenen Gesichtspuncten und zu verschiedenen Zeiten, haben alle den Zweck, die verschiedenen unmittelbar in der Galle vorhandenen Stoffe kennen zu lehren. Keiner sucht die genaue Elementaranalyse dieser Producte zu geben.

Wenn ein geübter Chemiker sich damit beschäftigt, die ursprünglichen (*immédiats*) Stoffe einer, in der thierischen Oekonomie erscheinenden Flüssigkeit zu untersuchen, so geschieht es nur selten, dass er nicht neue Körper antreffen sollte. Auf den ersten Blick genügen diese Entdeckungen unserem Geiste und geben uns eine höhere Idee von den Fähigkeiten der Wissenschaft, aber bei näherer Betrachtung müssen wir fürchten, dass die Analyse die verwickelten Producte (*complications*) entstehen liess, welche sie uns liefert. Wenn man in solchen Fällen die Wissenschaft auf die einfachsten Begriffe zurückführt, ihnen ihre wahre Rolle zu diesem zufälligen Stoffe anweist, die Entstehung derselben erklärt, so leistet man zu gleicher Zeit der Chemie selbst und der philosophischen Naturwissenschaft einen Dienst.

Diess ist der Zweck, den sich Hr. Horace Demarçay vorgesetzt hat. Er hat gesucht uns die Natur der Galle in das rechte Licht zu setzen und uns durch rein chemische Einwirkungen die Entstehung mehrerer Producte zu erklären, welche durch die Herren Tiedemann und Gmelin in den letzten Jahren aus derselben dargestellt waren; und nach unserer Ansicht hat er das Glück gehabt, seinen Zweck zu erreichen.

Eben so wie der eben erwähnte deutsche Chemiker hat

Die *Picrinsäure* röthet Lakmuspapier, hat einen bitteren, nicht Ekel erregenden Geschmack, ist wenig löslich in Wasser; Aether und Alkohol lösen sie in grosser Quantität. Sie bildet Salze von bitterem Geschmack.

Das Barytsalz ist merkwürdig durch seine Löslichkeit in Alkohol. Bei der Destillation erzeugt sie Ammoniak.

Endlich bemerkt Hr. Chevreul, dass der Stoff, den man Picromel genannt hat, zurückgeführt werden kann auf einen Stoff von süssem Geschmack, der in weissen Nadeln krystallisirt (*V. 28e Leçon de Chimie appliquée à la Teinture, p. 49*) und auf eine bittre Materie.

(Note des Hrn. Chevreul.)

Hr. Demarçay sich ausschliesslich mit der Ochsengalle beschäftigt. Er hat, indem er sie auf verschiedene Weise behandelte, vier Körper erhalten, zwischen denen ein gründliches Studium eine unerwartete Beziehung nachwies.

Der erste dieser Körper ist der, welchen die Herren Tiedemann und Gmelin mit dem Namen *Taurin* bezeichnet haben. Es ist diess eine der schönsten Substanzen der organischen Chemie. Sie krystallisirt in voluminösen, farblosen, durchsichtigen Prismen.

Die Zusammensetzung, welche Hr. Demarçay ihr zuschreibt, ist sehr merkwürdig; denn er betrachtet sie als gebildet aus: $C_4 H_{14} N_2 O_{10}$. Man würde darin finden zwei Atome Oxalsäure, ein Atom Ammoniak ($N_2 H_6$) und vier Atome Wasser. Man sieht daraus, dass das Taurin eine der an Sauerstoff reichsten, an Kohlenstoff ärmsten Substanzen sein muss. Man muss selbst sagen, die Zusammensetzung dieses Körpers kündigte eine so wenig beständige Substanz an und seine Eigenschaften sind so weit davon entfernt, diese Voraussetzung zu realisiren, dass der eine von uns es für Pflicht hielt, die Analyse des Hrn. Demarçay zu verificiren. Sie stimmte vollkommen mit der Wahrheit überein, wie die folgenden Resultate beweisen:

I. 0,500 Taurin gaben 0,255 Wasser 0,348 Kohlensäure
II. 0,500 „ „ 0,253 „ 0,345 „
III. 0,350 „ „ 32 C. C. M. feuchtes Stickgas bei 8° und 0,765.

Diese Versuche geben für die Zusammensetzung des Taurins:

	1.	2.
Kohlenstoff	19,26	19,09
Wasserstoff	5,66	5,61
Stickstoff	11,19	11,19
Sauerstoff	63,89	64,11
	100,00	100,00.

Sie stimmen vollkommen mit der von Hrn. Demarçay angegebenen Formel überein, welche in der That giebt:

C_4	306,08	19,48
H_{14}	87,50	5,57
N_2	177,02	11,27
O_{10}	1000,00	63,68
Taurin	1570,60	100,00.

Dieselbe Reaction, welcher das Taurin seine Entstehung

verdankt, erzeugt auch noch eine eigenthümliche Säure, welcher der Verfasser den Namen *Choloïdsäure* gegeben hat, und die sich durch ihre Eigenschaften und Zusammensetzung sehr der Familie der fetten Säuren anschliesst. Folgendes ist die Analyse, die einer von uns damit angestellt hat:

0,295 der Säure gaben 0,782 Kohlensäure,
0,260 Wasser.

Daraus folgt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	73,3
Wasserstoff	9,7
Sauerstoff	17,0
	100,0.

Wenn man mit dem Verfasser annimmt, diese Säure sei stickstofffrei, so kann man ihre Zusammensetzung durch folgende Formel darstellen:

C_{38}	2907,76	73,0
H_{60}	375,00	9,4
O_7	700,00	17,6
Choloïdsäure	3982,76	100,0.

Diese Formel stimmt nicht allein mit der eben angeführten Analyse, sondern auch mit den Analysen des Hrn. Demarçay überein, obwohl derselbe eine von unserer Formel ein wenig verschiedene aufgestellt hat.

Das Taurin und die Choloïdsäure zeigen sich, wenn man die Ochsengalle gewissen Behandlungen unterwirft; aber, nach dem Verfasser, erscheinen diese Stoffe nicht in der Galle selbst, sondern sind nur secundäre Producte, welche aus der Einwirkung der Säure auf einen Stoff hervorgehen, welcher für die Physiologen von dem allerhöchsten Interesse ist.

Diess ist der Stoff, welchen der Verfasser Choleïnsäure genannt hat. Da sie die wirklich charakteristische Substanz in der Galle ausmachen würde, so hat einer von uns ihre Analyse und die ihrer vorzüglichsten Salze wiederholt.

I. 0,380 Choleïnsäure gaben 10,25 C. C. M. Stickstoff 9° und 0,763 B.

II. 0,288 Choleïnsäure gaben 0,665 Kohlensäure
0,243 Wasser.

Daraus folgt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	63,5
Wasserstoff	9,3
Stickstoff	3,3
Sauerstoff	23,9
	100,0.

Diese Resultate stimmen mit denen des Hrn. Demarçay überein. Dasselbe ist mit dem Silbersalz der Fall, welches der Verfasser nicht analysirt hat.

I. 0,132 Silbersalz, in der Kälte im luftleeren Raume getrocknet, gaben 0,046 metallisches Silber.

II. 0,103 desselben Salzes gaben 0,0355 metallisches Silber.

III. 0,457 desselben Salzes lieferten 0,658 Kohlensäure, 0,240 Wasser.

Diess beträgt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	39,8
Wasserstoff	5,8
Silber	34,5.

Folgende Formel stimmt am besten mit diesen Resultaten überein; was zuerst die Choleïnsäure betrifft, so hat man:

C_{42}	3213,84	63,7
H_{72}	450,00	8,9
N_2	177,02	3,5
O_{12}	1200,00	23,9
Choleïnsäure	5040,86	100,0.

Was das Silbersalz betrifft, so würde diess ein zweifach basisches sein, gebildet aus:

C_{42}	3213,84	40,4
H_{72}	450,00	5,7
N_2	177,02	2,3
O_{14}	1400,00	17,6
Ag_2	2700,00	34,0
Silbersalz	7940,86	100,0.

Wenn diese Formeln richtig sind, so ist es unmöglich, die Bildung der Choloïdsäure und des Taurins zu erklären, wenn man annimmt, dass sich nicht noch ein anderer Stoff aus der Choleïnsäure bilde.

In der That, wenn man von der Formel der Choleïnsäure die des Taurins abzieht:

	$C_{42}\ H_{72}\ N_2\ O_{12}$
Taurin	$C_4\ H_{14}\ N_2\ O_{10}$
so bleibt	$C_{38}\ H_{58}\ O_2$
mit Wasser	$H_{10}\ O_5$
	$C_{38}\ H_{60}\ O_7 + H_8$.

Diese acht Atome Wasserstoff verschwanden, ohne dass man ihre Verwendung erklären könnte.

Indessen hat Hr. Demarçay folgende Thatsachen festgestellt:

1) Wenn man zu der Ochsengalle eine schwache Säure hinzufügt, so scheidet sich Choleïnsäure aus.

2) Wenn man diese Choleïnsäure mit verdünnter (*de 4 à 5 pouces d'eau seulement étendu*) Chlorwasserstoffsäure kocht, verwandelt sie sich in Taurin und Choloïdsäure.

Diese Thatsachen sind constant und können nur durch eine der folgenden Annahmen erklärt werden:

1) Die von Hrn. Demarçay erhaltene Choleïnsäure könnte einige Spuren Margarin- oder Oleïnsäure enthalten, was uns wahrscheinlich ist.

2) Oder auch, es könnte sich durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure ausser dem Taurin und der Choloïdsäure noch eine andere, wasserstoffreichere Substanz bilden.

3) Man könnte endlich glauben, dass, während der Einwirkung der concentrirten Chlorwasserstoffsäure auf die Choleïnsäure, der Sauerstoff der Luft dabei in das Spiel käme, was dann die Bildung der Choloïdsäure erklären würde. Wenn diess der Fall wäre, so würden leicht anzustellende Versuche jeden Zweifel heben, denn es würde hinreichen, wenn man die Choleïnsäure der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure unter Einfluss der atmosphärischen Luft, und bei Ausschluss derselben, vergleichsweise aussetzte.

Um diese Zweifel zu heben, scheint es hinreichend, eine von den vorhergehenden verschiedene Reaction zu studiren, nämlich die der Alkalien auf die Choleïnsäure, aus der, nach dem Verfasser, namentlich Ammoniak und eine Säure entstehen, welche von den Herren Tiedemann und Gmelin mit dem Namen der Cholsäure belegt worden ist.

Diese Cholsäure aber enthält nach der Analyse des einen von uns:

Kohlenstoff	68,5
Wasserstoff	9,7
Sauerstoff	21,8
	100,0.

Dieses führt zu der folgenden Formel:

C_{24}	3213,84	68,8
H_{72}	450,00	9,6
O_{10}	1000,00	21,6
	4663,84	100,0.

Man findet hier allen Kohlenstoff und Wasserstoff der Choleïnsäure wieder, woraus folgt, dass, wenn die Cholsäure daraus entsteht, der verschwundene Stickstoff sich in Ammoniak umgewandelt hat, auf Kosten des Wasserstoffs aus dem Wasser. Man sieht aber bei Vergleichung dieser beiden Formeln, dass der Sauerstoff dieses Wassers nicht verwendet wird. Indessen zeigen die beiden Formeln der Cholsäure und der Choleïnsäure eine gewisse Beziehung zwischen diesen beiden Substanzen, denn man hat:

Cholsäure	$C_{42}\ H_{72}\ O_{10}$
Choleïnsäure	$C_{42}\ H_{72}\ O_{12}\ N_2$.

Wenn wir einen Blick auf die erhaltenen und angeführten analytischen Resultate werfen, so finden wir bestimmt folgende Formeln:

Choleïnsäure	$C_{42}\ H_{72}\ O_{12}\ N_2$
Cholsäure	$C_{42}\ H_{72}\ O_{10}$
Choloïdsäure	$C_{38}\ H_{60}\ O_7$
Taurin	$C_4\ H_{14}\ O_{10}\ N_2$.

Diese Formeln können nicht durch einfache Gleichungen die Einwirkungen darstellen, welche die Säuren auf die Choleïnsäure haben, aus der die Choloïdsäure und das Taurin entstehen, eben so wenig wie die Einwirkung der Alkalien auf denselben Körper, aus der Ammoniak und Cholsäure hervorgehen.

Von diesem Gesichtspuncte aus lässt die Denkschrift des Hrn. Demarçay noch einiges zu wünschen übrig.

Es ergiebt sich aus der Arbeit des Hrn. Demarçay, dass die Galle in der That durch eine Art Seife gebildet wird, ganz so, wie es die alten Chemiker sich vorstellten, und dass diese Seife nichts als choleïnsaures Natron ist. Er hat das aus der Galle selbst entnommene Salz analysirt, und hat es ganz ähnlich dem künstlich bereiteten, mit dem er es verglich, gefunden.

XLII.

Analyse des Upas Antiar.

Von
G. J. MULDER.

(Aus dem Bulletin de Néerlande. 1838. p. 49.)

Die interessante Substanz, mit welcher die Bewohner der Inseln des indischen Archipels ihre Pfeile vergiften, kommt bekanntlich von zwei verschiedenen Pflanzen, dem *Strychnos Tieuté* und der *Antiaris Toxicaria.* Es ist aus den Arbeiten mehrerer Chemiker, besonders Pelletier's und Caventou's bekannt, dass die aus den Säften dieser beiden Pflanzen bereiteten Zusammensetzungen eine ganz verschiedene Natur haben, dass das Upas Tieuté Strychnin enthält, während sich in dem Upas Antiar ein andrer wirksamer Stoff befindet.

Durch die Güte des Professors Blume, Director des botanischen Gartens zu Leyden, bin ich in Stand gesetzt worden, mit einer ziemlich grossen Menge des Saftes der *Antiaris toxicaria*, welche Blume auf der Insel Java gesammelt hatte, eine Analyse anzustellen. Diese Menge belief sich auf eine mit diesem Safte angefüllte Weinflasche, der, um ihn gegen die Gährung zu schützen, mit Weingeist gemischt worden war.

Die Analyse dieses merkwürdigen Productes war um so interessanter, als man es gewöhnlich nur mit einer Menge anderer Pflanzensubstanzen vermischt erhält, so dass man kaum richtige Vorstellungen über die giftige Substanz selbt erhalten kann.

Ich kann daher Hrn. Blume nur meinen Dank dafür abstatten, dass er diese kostbare Substanz in der einzigen Absicht, der Wissenschaft nützlich zu sein, mir anvertraute.

In der folgenden Abhandlung will ich nur einen kurzen Auszug aus einer Abhandlung über diesen Gegenstand geben, die in dem *Natuur- en Scheik. Archief 1837, p. 242* abgedruckt ist *).

*) Es wird nicht unnütz sein, die Werke aufzuführen, in denen man über den vorliegenden Gegenstand Bemerkungen findet. *Rumphius, Herbarium Amboinense T. 2.* — *Försch, Universal Magazine, Januar 1784.* — *Darwin, on the Botanic garden.* — *Hermbstädt, Museum des Neuesten und Wissenswürdigsten aus dem Gebiete der Naturwissenschaft Bd. 1, S. 154.* — *Kämper,*

Die in der Flasche enthaltene Flüssigkeit hatte den Geruch von Weingeist. Sie war mit einer festen, aus kleinen zerreibbaren Stücken von blassgelber Farbe, die auf ihrer Oberfläche einigen Glanz besassen, bestehenden Masse gemengt. Die ganze Masse wurde im Wasserbade bis zur Trockne abgedampft und mit kochendem Alkohol so lange behandelt, bis die filtrirte Flüssigkeit beim Erkalten keine weissen Flocken mehr absetzte.

Das Upas wurde daher in drei Theile getheilt, von denen der eine in Alkohol unlöslich, der andre in kochendem Alkohol löslich, der dritte in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur löslich war.

I. Der in Alkohol unlösliche Theil wurde mit kochendem Wasser behandelt. Ich erhielt ein braunes Decoct, das nach dem Abdampfen 19,94 Gummi gab. Der Rückstand wurde mit Schwefeläther behandelt. Der Aether gab nach dem Abdampfen 6,17 Myricin. Das Uebrige, welches 24,59 betrug, war Pflanzeneiweiss.

II. Was sich bei dem Erkalten der Auflösung in Alkohol abgesetzt hatte, wurde mit siedendem Wasser behandelt, auf dessen Oberfläche dann 5,00 Myricin schwammen. Der grösste Theil des Rückstandes, 32,80, bestand aus weissem Harze, während 1,57 eines gelben Pulvers in dem Wasser vertheilt waren, welches aus Pflanzeneiweiss bestand, das mit dem kochenden Alkohol durch das Filter gegangen war.

Amoenitates exoticae 1712, S. 575. — Leschenault, Annales du Muséum d'Hist. Nat. T. 16, p. 459. — Deschamps, Annales des Voyages T. 1, p. 69. — Horsfield, Transactions of the Batavian Society Vol. 7. 1814. — Raffles, History of Java Sec. Edit. 1830 T. 1, p. 50. — Blume, Rumphia sive Commentationes botanicae p. 46. — Delille und Magendie, Mémoires de l'Institut 1809, und Hermbstädt's Bulletin Bd. 3, p. 234. 1809. — Pelletier und Caventou, Annales de Chim. et de Phys. T. 26, p. 61. — Brodie, Phil. Trans. 1811. p. 196, und Reil's Archiv Bd. 12, S. 179. — Friedrich, Annalen der Pharmacie Bd. 11, S. 235. — Breton Brewster's Journ. of science T. 9, p. 217 und Brandes's Archiv Bd. 28, S. 43. Meyer, ebendaselbst Bd. 33, S. 144. — Emmert, dissertatio sistens historiam veneni Upas Antiar. Tubingae 1815. — Witting, Brandes's Archiv Bd. 24, S. 129. — Erdmann-Schweigger-Seidel's Journ. Bd. 65, S. 181 und Annalen der Pharmacie Bd. 11, S. 238.

III. Der im kalten Alkohol zurückgebliebene lösliche Theil gab beim Abdampfen noch 0,17 Myricin auf der Oberfläche, und einige Kügelchen, 1,03 Harz. Das Uebrige hatte einen zuckerartigen Geruch. Bis zur Trockne abgedampft und mit Wasser behandelt, wurde es gänzlich aufgelöst. Beim wiederholten Abdampfen gab es 5,734 kleine Krystalle, welche ich *Antiarin* nenne. Nachher mit Alkohol gemengt, bildete sich bei wiederholten ähnlichen Operationen ein Niederschlag von 10,19 Zucker. Ein Stoff in der Form eines Extractes, 54,48, blieb im Wasser löslich.

Dieser Angabe zufolge ist das Upas Antiar zusammengesetzt aus:

Eiweiss	26,16	16,14
Gummi	19,94	12,34
Harz	33,83	20,93
Myricin	11,34	7,02
Antiarin	5,734	3,56
Zucker	10,19	6,31
Extract	54,48	33,70
	161,674	100,00.

Die Analyse einer organischen Substanz, ohne Beschreibung und ohne anderweitige Analyse der Producte der allgemeinen Analyse, ist bei dem jetzigen Zustande der Wissenschaft ganz unnütz. Man findet die Worte Gummi, Harz, Zucker, Extract fast so allgemein, als man sich die Mühe giebt, Analysen von Pflanzensubstanzen zu lesen. Durch die vorhergehenden Angaben wissen wir vom Upas Antiar noch nichts.

Eiweiss. Beim Ausziehen des Upas vermittelst Alkohols, Aethers und kochenden Wassers, blieb eine unlösliche, pulverige, braune, in Aetzkali lösliche Substanz zurück. Aus der letzteren Auflösung wurde sie durch Chlorwasserstoffsäure in Ueberschuss gefällt. Der Niederschlag ist in Wasser löslich, während der Aetzsublimat und der Aufguss von Galläpfeln ihn von Neuem fällen. Es ist also Pflanzeneiweiss. 0,268 gaben nach dem Verbrennen 0,0064 oder 2,4 Procent Asche, die aus kohlensaurem Kalke, kohlensaurem Kali und schwefelsaurem Kali bestand. Während des Verbrennens wurde ein Geruch nach thierischen Substanzen bemerkt. — Ein Kaninchen wurde am Beine verwundet und 10 Milligr. dieser Substanz wurden in die Wunde gebracht. Diess schadete dem Thiere nichts.

Das gelbe Pulver, 1,57, von dem Harze abgesondert, hatte dieselben chemischen Eigenschaften und gab 2,4 Procent Asche. 4 Milligr. waren ohne Wirkung auf ein Kaninchen.

Gummi. Der in dem siedenden Alkohol unlösliche Theil hatte an das Wasser einen Stoff abgetreten, der nach dem Abdampfen eine braungelbe Farbe annahm und brüchig wurde. Er hatte ein specifisches Gewicht von 1,300 bei 20° C., war in Aether und Alkohol unlöslich, gab mit wenig Wasser einen Schleim, war in diesem Auflösungsmittel in jedem Verhältnisse löslich. Das Jod färbt ihn nicht. Die Salpetersäure verwandelt ihn in Oxalsäure.

Das basische essigsaure Bleioxyd erzeugt in der wässerigen Auflösung einen reichlichen Niederschlag. 0,732 dieses Niederschlages gaben 0,218 Bleioxyd. Das Atomgewicht des Gummi's aus der Bleiverbindung abgeleitet, ist also 3288; was dem anderthalben Atomgewichte des arabischen Gummi's entspricht. — Das neutrale essigsaure Bleioxyd gab auch einen reichlichen Niederschlag. 0,967 dieses Niederschlages gaben 0,311 Bleioxyd; woraus sich für das Atomgewicht des Gummi's die Zahl 2941,5 ergiebt.

0,3523 Gummi gaben beim Verbrennen 0,0408, oder 11,58 Procent Asche, welche aus kohlensaurem Kali, nebst Spuren von schwefelsaurem Kali und kohlensaurem Kalke bestand. Es ist also wahrscheinlich, dass das Gummi ein Kaligummat ist. Ich habe keine Pflanzensäure darin gefunden.

Das schwefelsaure Eisen erzeugt in der Auflösung des Gummi's, so wie in dem arabischen Gummi, ein gelbes Coagulum.

Ein Kaninchen wurde verwundet und in die Wunde 4 Milligr. Gummi gebracht; das Thier schien aber keinen Nachtheil davon zu fühlen.

Harz. Vermittelst kochenden Alkohols kann man aus dem Upas Antiar das Harz und Myricin ausziehen, die sich beim Erkalten grossentheils absetzen. Man scheidet sie durch siedendes Wasser von einander ab, auf dessen Oberfläche das Myricin eine ölige Schicht bildet, welche bei Erniedrigung der Temperatur gerinnt. Das Harz, in Alkohol wieder aufgelöst, setzt sich in Gestalt vollkommen weisser Flocken ab. Es ist geruchlos, besitzt ein specifisches Gewicht von 1,032 bei 20° C.,

ist zerreiblich, hat einen glasartigen Bruch, hängt sich an die Finger an, verbrennt mit einer Flamme, schmilzt bei 60° und giebt nach dem Erkalten einen durchsichtigen, farblosen Körper. Wenn es geschmolzen ist, kann man es durch einen gläsernen Stab in sehr dünne Fäden ziehen. Bei einer Temperatur von 225° ist es noch farblos. Das Wasser löst es nicht auf. Bei 80° schmilzt es in Wasser und bildet eine dicke, durchscheinende, farblose Masse. Durch Alkohol wird es in 324 Theilen bei 20° C. aufgelöst und in 44 Theilen beim Sieden. Es ist in 1,5 Theilen Schwefeläther löslich und bildet, wie mit Alkohol, einen sehr schönen Lack. Die Schwefelsäure färbt es gelb und löst es auf. Bei einer hohen Temperatur wird es schwarz. Die Salpetersäure färbt es gelb, die Chlorwasserstoffsäure löst einige Spuren davon auf.

0,332, eine halbe Stunde in einem Strom von trocknem Ammoniakgas gelassen, nahmen an Gewicht nicht zu — 0,618, in einen Strom Chlorwasserstoffgas gebracht, nahmen um 0,003 zu. Es verbindet sich mit diesen Gasen nicht.

Eine Auflösung desselben in Alkohol röthet das Lackmuspapier nicht. Einer gelinden Wärme ausgesetzt, zertheilt es sich in schwacher Kalilauge in sehr feine Fäden, welche die Flüssigkeit auf eine auffallende Weise in die Quere durchziehen. In einer concentrirten Lauge löst es sich auf.

Eine Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd fällte die weingeistige Auflösung des Harzes von Upas Antiar nicht. Beim Hinzusetzen von Wasser erhält man einen flockigen Niederschlag. Ich sammelte ihn, wusch und trocknete ihn über Schwefelsäure. Bei einer gelinden Hitze ist diese Bleiverbindung einem erweichenden Pflaster ähnlich.

0,788 des Bleioxydresinates gaben 0,1847 Bleioxyd. Diess giebt für das Atomgewicht 4555.

4 Milligr. wurden in eine einem Kaninchen beigebrachte Wunde gebracht; das Thier litt aber keinen Nachtheil davon.

I. 0,397 Harz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 1,192 Kohlensäure und 0,367 Wasser bei der Analyse.

II. 0,543 gaben 0,500 Wasser. — 0,471 gaben 1,416 Kohlensäure.

	I.	II.
Kohlenstoff	83,023	83,129
Wasserstoff	10,272	10,232
Sauerstoff	6,705	6,639.

Nimmt man an, dass die Essigsäure des essigsauren Bleioxydes, wenn sie frei geworden ist, ein saures Bleioxydresinat gefällt hat, so lässt sich die Zusammensetzung des Harzes von Upas darstellen durch:

Kohlenstoff	16	1222,992	83,04
Wasserstoff	24	149,755	10,17
Sauerstoff	1	100,000	6,79
		1472,747	100,00.

$\frac{1}{3}$ von 4555, dem Atomgewichte nach dem Bleioxydresinate, ist = 1518,3. — Die Menge des Sauerstoffes in dem mit 100 Theilen Harz verbundenen Bleioxyd ist = 2,19509, was $\frac{1}{3}$ von 6,79 ist. — Es kann sein, dass das Atom des Harzes das Doppelte von dem ist, welches wir berechnet haben; diess ist aber nicht wahrscheinlich. Das Harz des Upas ist also ein Oxyd eines Kohlenwasserstoffes, in dem der Kohlenstoff zum Wasserstoff = 1 : $1\frac{1}{2}$ ist.

Myricin. Das Wachs, welches wir bei der Analyse erhielten, ist weiss, zerbrechlich, verbrennt mit einer Flamme, wird bei 30° biegsam, schmilzt bei 35° und zersetzt sich bei 240°. Seine Dichtigkeit ist 1,016 bei 20°. Es löst sich in 3636 Theilen Alkohol, und 63,6 Aether bei 20°, in 55 Theilen Alkohol und 3,6 Aether beim Sieden auf. Die Schwefelsäure färbt es schwarz, die Salpetersäure gelb, die Chlorwasserstoffsäure greift es nicht an. Es ist in Aetzkali unlöslich. Diese Eigenschaften sind dieselben, welche John vom Myricin angegeben hat, obgleich die von Ettling von dem letzteren gefundene Zusammensetzung nicht dieselbe ist.

I. 0,362 gaben 1,026 Kohlensäure. — 0,487 gaben 0,512 Wasser.

II. 0,5035 gaben 0,532 Wasser. — 0,487 gaben 1,380 Kohlensäure.

In hundert Theilen sind daher enthalten:

	I.	II.
Kohlenstoff	78,370	78,356
Wasserstoff	11,682	11,740
Sauerstoff	9,948	9,904.

Diese Zusammensetzung lässt sich darstellen durch:

Kohlenstoff	10	78,26
Wasserstoff	18	11,50
Sauerstoff	1	10,24.

Oder $C_{10}H_{16} + H_2O$, sowohl in diesem einfachen Verhältnisse, als auch in einem zusammengesetzten.

Ettling fand für die Zusammensetzung des Myricins $C_{18}H_{38}O$, was weit von meinem Resultate abweicht. Hinsichtlich der Reinheit der von mir analysirten Substanz muss ich an die weiter oben angeführten Eigenschaften erinnern, an den Schmelzpunct u. s. w.

Antiarin. Die im Alkohol aufgelösten Theile des Upas enthalten die giftige Substanz des schrecklichen Giftes. Man scheidet sie ab, wenn man den alkoholischen Extract mit Wasser behandelt und dieses bis zur Syrupsconsistenz abdampft. Sie setzt sich in kleinen Krystallen ab, welche man durch Umkrystallisiren rein erhält. Dem Aussehen nach gleicht sie dem äpfelsauren Bleioxyde. Es sind perlmutterartige, silberfarbige Blättchen. Nach dem Erkalten einer concentrirten wässerigen Auflösung sieht man krystallinische Streifen, wie bei der schnellen Krystallisation des Weinsteins.

Das Antiarin ist geruchlos, es sinkt im Wasser unter, löst sich in 251 Theilen Wasser, 70 Alkohol, 2792 Aether bei 22,5° auf. Bei der Temperatur des Siedens ist es in 27,4 Wasser löslich. Es ist an der Luft unveränderlich, löst sich in den verdünnten Säuren auf, wie z. B. in der Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure. Die concentrirte Schwefelsäure färbt es bei der gewöhnlichen Temperatur braun, die Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, beide in concentrirtem Zustande, lösen es dem Anscheine nach ohne Zersetzung auf. Das Ammoniak und Aetzkali lösen es mit Leichtigkeit auf.

Um diese Substanz zu untersuchen, welche noch die Verbindung einer Basis mit einer Säure sein konnte, kochte ich sie mit Magnesia. Die Magnesia gab beim Ausziehen mit Alkohol nichts, während Wasser, mit der Magnesia behandelt und abfiltrirt, nach dem Erkalten, die nämliche Substanz wie zuvor gab.

Die wässerige Auflösung des Antiarins reagirte weder sauer noch alkalisch. Das Antiarin, bis 220,6° erhitzt, schmilzt zu einer klaren, durchsichtigen Flüssigkeit. Nach dem Erkalten lässt es eine glasige Masse zurück. Bei 240,5° wird sie braun,

lässt sich nicht sublimiren und giebt Gase, welche das blaue Lackmuspapier roth färben.

I. 0,3872 Antiarin, an den Luft getrocknet, verloren in einem Strome trockner atmosphärischer Luft bei 112⁰ 0,0460.

II. 0,4508 verloren 0,0534.

Mit 100 Theilen trocknen Antiarins sind also als Krystallwasser verbunden:

I.	II.
13,48	13,44.

Nach I. ist die Menge des Sauerstoffes	11,984
des Wasserstoffes	1,498
	13,482.

0,3412 trocknes Antiarin, in einen Strom Chlorwasserstoffgas gebracht, nahmen um 0,005 zu. Bei 100⁰ wurden die 5 Milligr. ausgetrieben.

0,3986 trocknes Antiarin nahmen in einem Strome trocknen Ammoniakgases um 0,0212 zu. Nachdem ich über diese Verbindung eine Viertelstunde lang einen Strom atmosphärischer Luft hatte streichen lassen, war nur ein Ueberschuss von 0,0126 an Gewicht. Bei 100⁰ entwickelte sich das ganze Ammoniak.

Man kann also schliessen, dass das Antiarin nur ein schwaches Bestreben, sich mit den Alkalien zu verbinden, besitze.

Das Antiarin wird durch Galläpfelaufguss nicht gefällt. Es ist also von den Pflanzenalkalien wesentlich verschieden. Auch enthält es keinen Stickstoff.

I. 0,242 Antiarin, bei 112⁰ getrocknet, gaben 0,555 Kohlensäure und 0,163 Wasser.

II. 0,245 Antiarin, mit Magnesia gekocht und bei 112⁰ getrocknet gaben, 0,559 Kohlensäure und 0,163 Wasser.

	I.	II.
Kohlenstoff	63,414	63,089
Wasserstoff	7,484	7,392
Sauerstoff	29,112	29,519.

Diess lässt sich darstellen durch:

Kohlenstoff	14	1070,118	63,13
Wasserstoff	20	124,796	7,37
Sauerstoff	5	500,000	29,50
		1694,914	100,00.

Nimmt man an, dass 1 Atom Antiarin mit 2 Atomen Was-

ser im wasserhaltigen Antiarin verbunden ist, so würde das aus dem Wasser abgeleitete Atomgewicht sein:

$$834{,}42 \times 2 = 1668{,}8.$$

Die Hälfte von dem Sauerstoffe des Wassers, mit 100 Theilen Antiarin verbunden, ist = 5,992. Mit 5 multiplicirt, erhält man 29,960, was der Sauerstoff des Antiarins ist. Es sind also 5 Atome Sauerstoff darin.

Die Hälfte des Wasserstoffes des Wassers ist 0,749, was $1/_{10}$ von dem Wasserstoffe des Antiarins ausmacht.

Obgleich die Menge des Krystallwassers das einzige Mittel ist, die Resultate der Analyse einer Controle zu unterwerfen, so kann die Zusammensetzung des Antiarins doch als festgesetzt betrachtet werden.

Die Krystalle des Antiarins, des Krystallwassers beraubt, haben dasselbe Aussehen und denselben Glanz, wie die, denen es nicht entzogen wurde.

Die Substanz des Upas, welche wir Antiarin genannt haben, ist der einzige wirksame Stoff des Upas Antiar. Wir haben ihn in dieser Hinsicht untersucht, nicht in der Absicht, die Wirkungen dieser Substanz auf die thierische Oekonomie einer Untersuchung zu unterwerfen, sondern um darzuthun, dass diese Wirkungen dieselben sind, wie die des Upas selbst. Die schrecklichen Wirkungen des Upas sind durch die Versuche von Delille und Magendie, von Leschenault, Andral, Horsfield, Brodie u. Anderen deutlich dargethan worden.

Es wurde ein Kaninchen am Schenkel verwundet, und 2 Milligr. Antiarin in die Wunde gebracht. Nach einer halben Stunde zeigte das Thier Ekel, gab einen eigenthümlichen Ton von sich, blieb unbeweglich. An den Muskeln des Halses und des Gesichtes traten Convulsionen ein, es fiel von Zeit zu Zeit nieder, richtete sich aber wieder auf. Nach 50 Minuten wurde das Athmen schwer, es zeigten sich heftige Convulsionen in den Muskeln des Halses und Rückens, welche bis zu 1 Stunde und 20 Minuten fortdauerten. Nach 1 Stunde und 21 Minuten waren die Convulsionen in allen Theilen des Körpers allgemein. Nach 1 Stunde und 24 Minuten war es todt. Das Gehirn wurde mit Blut angefüllt gefunden, der Magen, die Eingeweide, das Herz und die Lunge befanden sich in ihrem natürlichen Zustande.

Ich habe diese Versuche mehrere Male in Gegenwart meiner wissenschaftlichen Freunde wiederholt, will dieselben aber, um Wiederholungen zu vermeiden, hier nicht weiter erwähnen. Ich muss jedoch bemerken, dass reines Antiarin nicht wirksamer ist als das Upas selbst, oder der Zucker und das Extract des Upas, welche noch einen Ueberrest vom Antiarin behalten hatten. Oft sahe ich 2 bis 5 Minuten nach der Verwundung Wirkungen von diesen Substanzen, während die vom Antiarin erzeugten erst nach einer Viertelstunde und selbst nach 2 Stunden eintreten. In allen Fällen ist der Tod eine unvermeidliche Folge. Das Antiarin, wenn auch in sehr geringer Menge in den Körper gebracht, ist durchaus tödtlich.

Um die schädlichen Wirkungen des Antiarins zu beschleunigen, braucht man es nur mit ein wenig Rohrzucker zu mengen, oder in die Wunde einen Tropfen Wasser zu bringen. Da es eine nicht sehr lösliche Substanz ist, so vermehrt alles, was ihre Auflöslichkeit vermehrt, auch die Geschwindigkeit ihrer Wirkungen. — Uebrigens muss ich bemerken, dass die Natur der Wunde selbst einen bedeutenden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Wirkungen der Vergiftung äussert. Wenn die Wunde stark blutet, so wird die giftige Substanz mit dem Blute herausgeführt. Ist nicht genug Blut vorhanden, um das Antiarin aufzulösen, so zeigen sich die Wirkungen nur sehr spät. In allen Fällen aber treten sie ein, und wenn man ein kleines Stückchen von einem Krystall hineingebracht hat, so erfolgt sogleich Erbrechen, Verzuckungen, Durchfall und endlich der Tod.

Zucker. Durch ein wiederholtes Fällen der wässerigen Auflösung des Upas vermittelst Alkohols schied ich Zucker ab. Er war krystallinisch und konnte durch Beinschwarz farblos erhalten werden. Mit essigsaurem Kupferoxyd gekocht, giebt er einen Niederschlag von Kupferoxydul. Der unreine Zucker brachte bei den Thieren eben so schädliche Wirkungen hervor als das Upas selbst. Der gereinigte und in weissen Krystallen erhaltene Zucker aber äusserte nicht die geringste Wirkung.

Extractivstoff. So wie ihn die Analyse gegeben hatte, war er braun, und sauer durch Essigsäure, welche sich bei den nacheinanderfolgenden Operationen, denen er unterworfen wurde, erzeugt hatte. Er enthielt noch einen Ueberrest von

Zucker und Antiarin, den ich nicht ganz abscheiden konnte. Seine Wirkung auf die thierische Oekonomie war eben so heftig als die des Antiarins selbst, weil das letztere in einem Zustande vollkommener Zertheilung darin enthalten war. Weder das Kochen mit Magnesia, noch das mit Beinschwarz, waren im Stande die anderweitigen Theilchen des Antiarins zum Krystallisiren zu bringen. Der Extractivstoff gab beim Verbrennen nur Spuren von kohlensaurem so wie schwefelsaurem Kali.

Schluss. Der wirksame Stoff des Upas Antiar ist ein ganz eigenthümlicher, nicht stickstoffhaltiger, neutraler, nicht sehr löslicher Stoff, dessen Wirksamkeit nicht vermehrt, wohl aber durch alle Körper beschleunigt werden kann, die ihn im Wasser auflösen oder zertheilen können. Er ist durchaus nicht flüchtig. Weder meine Gesundheit noch die meines Gehülfen litten während der Analyse des Upas oder der Untersuchung seiner Bestandtheile. Es ist absolut tödtlich, wenn es selbst in kaum bemerkbaren Theilchen in den thierischen Körper gebracht wird.

Die Auflöslichkeit des Antiarins bestimmt die schädlichen Wirkungen. Die Zeit des Zusammenseins mit dem thierischen Körper, welche zur Aeusserung seiner Wirkungen erfordert wird, ist zu kurz, als dass eine Absorption hätte stattfinden können. Die allgemeinen Charaktere dieser Wirkungen sind Erbrechen, Durchfall, ausserst heftige Convulsionen. Ich sahe oft, dass Thiere, in deren Wunden Antiarin gebracht worden war, zwei bis 3 Fuss von der Erde aufgeschleudert und von einer Seite zur andern durch heftige Convulsionen geworfen wurden. Die Heftigkeit seiner Wirkungen steht mit der kurzen Dauer der Leiden in Verhältniss.

Die lange vor ihrer Anwendung auf den thierischen Körper vergifteten Pfeile können keine Veränderung erleiden, da das Antiarin nicht flüchtig ist und sich auch an der Luft nicht verändert. Das Harz und Myricin bewirkt, dass der Ueberzug fest ist und an der Luft trocken bleibt. Andrerseits aber hindern diese beiden Substanzen die Wirkungen des Antiarins.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Pfeile einige Zeit in dem thierischen Körper bleiben müssen, vornehmlich in den fleischigen Theilen, damit das Harz und das Myricin sich er-

weichen und der Extractivstoff, der Zucker und mit ihnen das Antiarin sich in dem Blute auflösen können.

Das Harz und Myricin, in Verbindung mit dem Eiweissstoffe, erzeugen auf der Oberfläche eines Decoctes des Upas Antiar in Wasser eine Kruste, wie es bei dem isländischen Moose der Fall ist. Diese Eigenthümlichkeit kommt also nicht einer besonderen Substanz des Giftes zu.

Die Ingredienzien, welche man gewöhnlich mit dem Safte von *Antiaris toxicaria* mischt, sind nicht im Stande, die Wirkungen des Upas selbst zu vermehren. Diese reizenden Ingredienzien können jedoch, wie diess schon Blume in seiner *Rumphia* bemerkt hat, die Thätigkeit der verwundeten Organe vermehren und sie für die Eindrücke des Antiarins auf die Nerven empfänglicher machen. — Das wässrige Extract des Upas ist, da ihm das Harz, Myricin und der Eiweissstoff fehlt, im Stande, etwas schnellere Wirkungen zu erzeugen als das Upas selbst.

XLIII.

Beiträge zur Kenntniss des auswählenden Absorptionsvermögens der Kohle.

Von

Dr. LUEDERSDORF.

Dass die Kohle, wenn ihr zur Absorption verschiedene Gasarten dargeboten werden, mit einer gewissen Auswahl ihr Anziehungsvermögen geltend macht, ist längst bekannt. So auch ihre Wirkung bei der Resorption verschiedener Farbematerien. Weniger festgestellt ist indess diese Eigenschaft für andere Substanzen, wenn diese in ein und demselben Lösungsmittel der Einwirkung der Kohle ausgesetzt sind. Ich habe Gelegenheit gehabt, einige hierher gehörige Beobachtungen zu machen, und halte dieselben der Mittheilung nicht unwerth.

Es war die Fabrication des Runkelrübenzuckers, die bei einer ihrer Operationen Erscheinungen dieser Art auffallend darbot, nämlich bei der sogenannten Kohlenfiltration. Hier, wo der geläuterte und bis auf einen gewissen Concentrationsgrad eingedickte Rübensaft, hauptsächlich zur Abscheidung des Farbstoffes und des sogenannten Schleimes, der Einwirkung der Kohle überlassen wird, zeigt es sich sehr deutlich, wie die Kohle bei der

Absorption der verschiedenen Bestandtheile des Saftes auswählend zu Werke geht. Jener Saft enthält nämlich: Zucker, Schleim (ein Gemenge von Extractivstoff, Gummi, Pflanzenschleim etc.), schwefelsauren Kalk, salpetersauren Kalk, salpetersaures Kali etc. und Aetzkalk, in Wasser aufgelöst. Wird nun ein solcher Saft durch eine Schicht angefeuchteter und fest eingestampfter Knochenkohle filtrirt, so erscheint als erstes Filtrationsproduct *reines* Wasser, jedoch sichtbar in grösserer Menge als das zum Anfeuchten der Kohle verwendet gewesene. Auf dieses folgt alsdann ein Wasser von zunehmendem *salzigen* Geschmack. Nachdem auch diess in beträchtlicher Menge abgelaufen ist, fängt dasselbe an *süsslich* zu werden, und der vorher so auffallende Salzgeschmack tritt mehr und mehr in den Hintergrund, so dass bald eine scheinbar rein süsse Flüssigkeit seine Stelle einnimmt. Diese letztere fliesst jetzt, ohne in geraumer Zeit eine Veränderung bemerken zu lassen, in bedeutender Quantität ab; nach längerer Zeit jedoch fängt sie an *alkalisch* zu reagiren, und diese Reaction nimmt mit den nächstfolgenden Quantitäten ziemlich schnell zu. Nach Verlauf einiger Zeit erscheint darauf die ferner ablaufende Flüssigkeit schwach gefärbt und erhält sich in dieser geringen Färbung sehr lange, bis nach und nach die Farbe immer stärker wird und der Syrup das Filter endlich eben so braun verlässt als er auf dasselbe gelangt war, womit dann die Wirkung der Kohle zu Ende ist.

Bei Untersuchung der einzeln aufgefangenen Filtrationsproducte zeigt sich nun, dass das erste aus reinem Wasser besteht, indem, wie schon gesagt, dasselbe in grösserer Menge erscheint, als es derjenigen Quantität nach, welche zum Befeuchten der Kohle verwendet worden ist, erscheinen könnte. Das zweite Product enthält die vorbenannten *Salze*, ohne eine Spur von Zucker (es versteht sich von selbst, dass die einzelnen Filtrate immer früher weggenommen wurden, als sich die Uebergangsproducte zeigten). In dem dritten Product erscheint dagegen ausser den Salzen auch *Zucker*, und zwar in überwiegender Menge, jedoch ohne eine Spur von freiem Kalk. Erst in dem vierten gesellt sich *dieser* hinzu, so dass diese Portion also die Salze, Zucker und *Kalk* mit sich führt. In dem fünften Product kommen darauf Salze, Zucker, Kalk und *Schleim*, dem bald eine geringe Menge Farbstoff folgt, zum Vorschein,

wonach das Product also die Durchgangsperiode dieses Schleimes bezeichnet. In dem sechsten Product endlich, nachdem sich die Kohle vollständig mit Farbstoff gesättigt hat, reihet sich auch *dieser* den vorbenannten Materien an.

Ohne zu übersehen, dass die Kohle schon allein als poröser Körper eine ähnliche Wirkung zeigen muss, ist die obige Wirkungsweise doch viel zu geregelt, als dass sie nicht der Kohle als solcher zugeschrieben werden müsste. So sehen wir also, dass das Anziehungsvermögen der Kohle sehr viele Körper gleichzeitig umfasst, denn sie beschränkt sich in dieser Anziehung nicht allein auf die indifferenten Substanzen der Organreihe, sondern sie übt dieselbe auch auf Salze, ja sogar auf Alkalien aus. Und so sehen wir ferner, dass das Anziehungsvermögen nicht ein für alle Substanzen gleichwerthiges, sondern ein nach der Natur der Substanzen, also in Hinsicht seiner objectiven Grösse, bedingtes ist. Denn wenn schon die Kohle zunächst sämmtliche in der Auflösung enthaltene Materien aufnimmt, so ist sie durch diese, ihrer Summe nach, keinesweges absolut gesättigt, sondern sie entlässt einige derselben wiederum, sobald ihr in neuen Portionen der gemeinschaftlichen Auflösung die Wahl unter den aufzunehmenden Materien gelassen ist, um dafür andere, ihrer Anziehung näher entsprechende, festzuhalten. Dieses Aufnehmen und Entlassen wechselt aber so lange, bis die Menge derjenigen Substanz, für welche die Kohle das relativ grösste Anziehungsvermögen besitzt, gross genug ist, dieses Anziehungsvermögen allein und ausschliesslich zu sättigen. Der vorstehende Versuch zeigt diess sehr deutlich. Zuerst entlässt die Kohle reines Wasser, ihre Anziehungsgrösse reicht also hin, sämmtliche im Wasser aufgelöst gewesene Materien festzuhalten. Bald indessen giebt sie die Salze ab, so wie ihr neue Antheile der Auflösung zugeführt werden, und hält dagegen nur Zucker, Kalk, Schleim und Farbstoff fest, woraus hervorgeht, dass sie zu den letztgenannten Substanzen ein grösseres Anziehungsstreben besitzt als zu den Salzen. Aber auch diese Substanzen bleiben nicht gebunden, denn alsbald giebt die Kohle auch den Zucker frei, um statt seiner grössere Mengen der noch übrigen Bestandtheile des Saftes aufzunehmen; und so scheidet eines nach dem andern aus, bis der Farbstoff durch seine absolute Menge das Anziehungsvermögen der Kohle allein

zu sättigen vermag, so dass die Kohle also für diese Substanz das relativ grösste Anziehungs- oder Bindungsvermögen besitzt.

So weit diese Erscheinungen davon entfernt sind, der Kohle als Reagens eine wissenschaftliche Geltung zu geben, so sind sie doch in praktischer Beziehung von grosser Wichtigkeit. Schon in dem vorliegenden Falle erklärt sich aus der grossen Sättigungsfähigkeit des Farbstoffes für die Kohle die Nothwendigkeit des ungeheuren Verbrauchs der letzteren bei der Rübenzuckerfabrication. Denn da die Kohle hier nicht allein den Farbstoff, sondern auch den Schleim absorbiren soll, und da, wie wir gesehen haben, der Schleim durchaus dem Farbstoffe weicht, so lange die Kohle nur noch irgend etwas von dem letzteren habhaft werden kann, so ist schon bei der bedeutenden Sättigungscapacität des Farbstoffs der grosse Kohlenaufwand nicht mehr befremdlich, und er wird es noch weniger, wenn, wie bereits gesagt ist, auch der Schleim aus dem Saft entfernt werden soll.

Ist nun in dem Rübensaft der Farbstoff offenbar das geringere, der Schleim aber das viel grössere Hinderniss, so ist es klar, dass man auch dem letzteren die grössere Aufmerksamkeit zuwenden muss. Soll aber der Schleim durch Kohle beseitigt werden, so darf man, wie aus Obigem hervorgeht, die Filtration nicht so lange fortsetzen, bis das Filtrat anfängt sich tiefer zu färben, denn mit dem Erscheinen der ersten Spur von Farbe giebt sich die volle Sättigung der Kohle mit Schleim zu erkennen, die Kohle vermag also von da ab nicht nur keinen Schleim mehr aufzunehmen, sondern sie entlässt sogar, je nachdem sich dieselbe mehr und mehr mit Farbstoff sättigt, den bereits früher absorbirten.

Somit waren obige Beobachtungen und die nothwendige Schlussfolge, dass bei dem obwaltenden Sättigungsverhältniss des Farbstoffs und des Schleims an eine Ersparniss der Kohle durch veränderte Anwendung derselben nicht zu denken sei, die Ursache einer Reihe von Versuchen zur *gänzlichen* Entbehrung der Kohle durch Vorbeugung der *Entstehung* des Schleimes und Farbstoffs. Ich unterzog mich diesen Versuchen um so lieber, da mit dem enormen Verbrauch der Kohle natürlich auch der Preis derselben ausserordentlich stieg und in demselben Verhältniss die Aussicht auf Erfolg für die neuerstandene Rüben-

zuckerfabrication fiel. Das Nähere über die glückliche Lösung dieser Aufgabe behalte ich mir vor, da die vorstehende Mittheilung nur die Erweiterungen der bisherigen Erfahrungen über die eigenthümliche Wahlanziehung der Kohle zum Zweck hatte.

XLIV.

Ueber die Bereitung der Magnesia carbonica.

Von

A. WERNER.

Die Bereitung der kohlensauren Magnesia ist bei ihrem bedeutenden Preise besonders lohnend für jene Gegenden, wo die wohlfeile Erzeugung der Schwefelsäure und das Vorkommen des Magnesits die Fabrication des Bittersalzes gestattet. Zur Erzeugung dieses Fabricats im Grossen verfährt man zweckmässig folgendermaassen:

In eine grosse Bütte von Fichtenholz, die dauerhaft mit eisernen Reifen gebunden ist, 9—10 Centner Wasser fasst und $1\frac{1}{2}$ Fuss über dem Boden mit einem Hahne versehen ist, werden zwei Centner feingestossener Magnesit mit Wasser zu dünnem Breie angerührt und mit 180 Pfd. concentrirter Schwefelsäure, die nach und nach unter oftmaligem Umrühren zugesetzt wird, zerlegt. Die sich hierbei entwickelnde Wärme befördert die Zerlegung, die Masse fängt allmählig an, dicker und krystallinisch zu werden, sie muss zeitweilig verdünnt werden, so dass sie immer die Form eines dünnen Breies behält. Nach 2—3 Stunden, nachdem die letzte Schwefelsäure zugesetzt worden, wird die Bütte mit Wasser angefüllt, der Inhalt gut durchgerührt und dann der Ruhe überlassen. Der Bodensatz, der noch viel unzerlegten Magnesit enthält, wird, nachdem die Lauge davon getrennt worden, in einer zweiten kleineren Bütte derselben Procedur unterworfen, doch so, dass die Säure in etwas geringer vorwaltet, wo dann nach erfolgter vollständiger Zerlegung und Verdünnung der Masse mit warmem Wasser, Klärung der Lauge, selbige bei einer folgenden Operation zur Anfüllung der Ansatzbottiche benutzt wird. Der noch hierbei bleibende Rückstand kann als werthlos beseitigt werden.

Die nun erhaltene Bittersalzlauge muss gereinigt werden, denn sie enthält viel an die Säure gebundenes Eisenoxyd und

reagirt manchmal sauer, wenn der Magnesit nicht gehörig fein zertheilt, oder die Zerlegung nicht umsichtig geleitet worden. Sie wird nun klar aus dem Ansatzbottiche abgezogen, in einem kupfernen Kessel zum Sieden erhitzt, und sollte sie Lackmus röthen, mit etwas zugesetztem Magnesit gekocht. Das Eisenoxyd wird aber auch durch noch so lange anhaltendes Kochen nur unvollständig gefällt, da die natürliche kohlensaure Magnesia, vermöge des festen Zusammenhanges ihrer Theilchen, zu wenig zerlegend in die neutrale Lauge eingreift, man spart demnach an Zeit und Brennmaterial, wenn man der kochenden Lauge, $\frac{1}{200}$ gelöschten Kalk, mit Wasser zum dünnen Breie angerührt, zusetzt, nach $\frac{1}{8}$stündigem Kochen zeigen Reagentien keine Spur des Eisenoxydes mehr an. Der hierbei sich bildende Gips löst sich wohl zum Theil in der Lauge, wird aber nach dem Erkalten grösstentheils ausgeschieden, das noch gelöst Bleibende ist so unbedeutend, dass es nicht in Betracht kommen kann.

Nach diesem Verfahren wird die Lauge in einem mehr hohen als weiten Bottiche der Klärung überlassen und sodann über gröblich zerkleinerte Knochenkohle filtrirt. Die Filtrirbottiche, von weichem Holze gefertigt und mit eisernen Reifen gebunden, 2 an der Zahl, haben eine Höhe von $3\frac{1}{2}$ Schuh, im untern Durchmesser $2\frac{1}{2}'$, im obern $2\frac{3}{4}'$, sie haben 4″ vom Boden einen Hahn und sind auf einem $1\frac{1}{2}'$ hohen Gerüste aufgestellt. In jeden derselben wird eine kleine $1\frac{1}{2}'$ hohe Bütte gestellt, die bis zur Hälfte in die grössere hineinreicht, der Boden ist siebförmig durchlöchert, er wird mit grober Leinwand bedeckt und darüber eine 6—8″ hohe Schicht angefeuchteter Knochenkohle ausgebreitet und mässig eingedrückt, neuerdings mit Leinwand bedeckt und mit einem genau passenden, ebenfalls durchbohrten Boden bedeckt. Die durchfiltrirte Lauge ist wasserklar und vollkommen rein; um ihren Gehalt an festem Salze zu bestimmen, werden einige Loth davon zur staubigen Trockne abgedampft. 49 Theile der trocknen Salze entsprechen in runder Zahl 100 Theilen krystallisirter schwefelsaurer Magnesia. Zu ihrer Zerlegung und Erzeugung der kohlensauren Magnesia kann man sowohl kohlensaures Kali als auch kohlensaures Natron anwenden. Gebraucht man ersteres, so erhält man einen ziemlich dichten, nicht sehr leichten Niederschlag, der zerrieben die Feinheit des Stärkmehles besitzt, hingegen erhält man durch koh-

lensaures Natron einen sehr lockern, daher auch leichten Präcipitat, der sich durch die bekannten und gesuchten Eigenschaften der *Magnesia alba* auszeichnet. Durch viele Versuche habe ich mich überzeugt, dass nicht sowohl die Verdünnung der Laugen, als das Verhältniss der Salze die Lockerheit des Praeparates bedingt. Ich erhielt nämlich aus zerlegten Laugen, wo das Verhältniss der Salze zur Flüssigkeit sich wie 1 zu 10, zu 25, zu 50, zu 100 verhielt, Niederschläge, die sich vermöge ihrer Dichte sehr wenig von einander unterschieden. Alle Vorschriften geben die Menge des kohlensauren Natrons zur Zerlegung eines bestimmten Quantums krystallisirten Bittersalzes zu hoch an; denn obgleich sich durch Berechnung ein Ueberschuss an Bittersalz erweist, so erhält man doch einen körnigen schweren Niederschlag, man mag die Fällung kalt oder kochend vornehmen; im Allgemeinen erweist sich der Niederschlag der kohlensauren Magnesia um so zarter und löckerer, jemehr man Bittersalz im Ueberschusse anwendet.

Nach folgendem Verfahren erhält man sowohl leichte als auch schwere kohlensaure Magnesia, die im Handel ebenfalls gesucht wird, da es sich auf Zerlegung des Bittersalzes zuerst mit kohlensaurem Natron, dann mit kohlensaurem Kali gründet. In einen Kessel von Kupfer, der mehrere Centner Flüssigkeit fassen kann, wird so viel der filtrirten und verdünnten Bittersalzlauge eingetragen, dass das Verhältniss des Bittersalzes sich wie 1 zu 15 Wasser verhält und selbiger etwas über den dritten Theil angefüllt wird. In einem zweiten daneben befindlichen Kessel von Eisen wird krystallisirtes kohlensaures Natron, zu gleichen Theilen des Bittersalzes gerechnet, ebenfalls in der 15fachen Menge Wasser aufgelöst. So wie beide Flüssigkeiten sieden, wird die Sodalauge mittelst eines Hahnes oder einer Schöpfkelle in fortwährendem schwachen Strome in die Bittersalzlauge eingetragen, letztere immerwährend umgerührt. Unter heftigem Brausen der entwickelten Kohlensäure scheidet sich die Magnesia in leichten Flocken aus, man kocht noch $\frac{1}{4}$ Stunde lang, füllt dann das Ganze in eine Decantirbütte und überlässt es noch einige Stunden der Ruhe. Die vom Salze klar abgezogene Flüssigkeit, die man in Spitzbeuteln abtropfen lässt, erhitzt man dann neuerdings zum Kochen und zerlegt jetzt vollends mit kohlensaurem Kali in geringem Ueberschusse, wo dann dieser zweite Niederschlag in

einer besonderen Decantirbütte von der Lauge getrennt, diese auf Glaubersalz und schwefelsaures Kali verwendet wird.

Beide Niederschläge werden für sich vollkommen ausgewaschen, in den Spitzbeuteln abtropfen gelassen und dann auf Horden, welche 6′ lang, 3′ breit und mit starker gebleichter Leinwand straff überspannt sind, 3—4 Finger hoch ausgebreitet und in mässiger Wärme, die 30° R. nicht übersteigen darf, getrocknet. Einige stellen als Bedingniss, dass der Niederschlag recht locker erhalten werde, auf, dass derselbe auf porösem Stein getrocknet werde, allein diess bewirkt gerade das Gegentheil, denn die Kraft, mit der die poröse Masse das Wasser anzieht, wirkt verhältnissmässig gleich der einer Presse, und die Theilchen treten näher an einander. Sind die Niederschläge auf den Horden ziemlich trocken, so werden sie in kleinere Stücke der bekannten Form geschnitten und vollends ausgetrocknet.

XLV.

Ueber die Constitution der Salze.

Von

T. GRAHAM.

(Phil. Mag. Septbr. 1838.)

Es sei mir gestattet, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf einen Unterschied bei den Salzverbindungen aufmerksam zu machen, der bis jetzt sehr oft übersehen worden ist und zu Verwirrung Veranlassung gegeben hat. Die Ordnungen der ein-, zwei- und dreibasischen Salze (*monobasic*, *bibasic*, *tribasic salts*), von welchen die phosphorsauren Salze Beispiele gaben, sind durch die neuen Untersuchungen von Liebig und Dumas *) über die vegetabilischen Säuren sehr erweitert worden, und die unterscheidenden Charaktere dieser Ordnungen sind hinreichend erkannt. Der beste Beweis, dass eine Säure zwei- oder dreibasisch (zwei- oder dreiatomig, *bibasic or tribasic*) ist, besteht darin, dass man sie zugleich mit zwei Basen verbindet, die mit einander isomorph sind oder zu derselben natürlichen Familie gehören, wie sich Phosphorsäure mit Natron und Ammoniak im mikrokosmischen Salze, Weinsäure mit Kali und Natron im Seignettsalze verbinden. Wasser und Magnesia, Wasser

*) S. d. J. Bd. 14. 304. Bd. 15. S. 55. 58.

und Baryt, Wasser und Bleioxyd kommen ebenfalls beständig neben einander als Basen in den zwei- und dreibasischen Salzen vor, niemals aber in wahren Doppelsalzen oder Verbindungen von zwei oder mehreren Salzen mit einander, mit welchen man Salze der vorhergenannten Ordnung verwechseln könnte.

Es wird allgemein angenommen, dass kein Metalloxyd in einer Salzverbindung existiren könne, ausser in der Function einer Base *(in the capacity of base)*, obwohl in den meisten Verbindungen, welche wir basische Salze *(subsalts)* nennen, entweder die ganze Menge oder ein Theil des Metalloxydes gewiss nicht basisch, sondern mit einem wirklich neutralen Salze verbunden ist und eine ähnliche Rolle spielt wie chemisch gebundenes Wasser *(constitutional water)* oder Krystallwasser. Kupferoxyd, Bleioxyd, Baryt und die übrigen Metalloxyde der Magnesiafamilie scheinen fast eben so oft als das Wasser (das ein Glied der nämlichen Familie ist) diese Function in der Constitution von Salzverbindungen, besonders solcher aus dem organischen Reiche, auszuüben. So verbindet sich das Orcin, ein neutraler organischer Stoff, nach Dumas *) mit 5 Atomen Bleioxyd, welche 5 Atome Wasser ersetzen, die das Orcin ausserdem enthält. Es muss aber besonders hervorgehoben werden, dass weder das Wasser noch das Bleioxyd in diesen Verbindungen basisch sind, sondern zum Orcin wie gebundenes Wasser hinzutreten, ein Unterschied, welcher in den Formeln sehr gut ausgedrückt wird, wenn man die Zeichen für Wasser und Bleioxyd nach und nicht vor die Formel des Orcins setzt, oder an den Ort für das Krystallwasser in der Formel eines Salzes.

Kali, Natron, Silberoxyd und Ammoniumoxyd andererseits werden niemals in diesem Verhältnisse zu einem Salze angetroffen und erfüllen immer die Function einer Basis gegen eine Säure. Daher giebt es keine basischen Salze dieser Basen.

Peligot hat in seiner Abhandlung über die Zuckerarten **) die Verbindungen des Zuckers mit Baryt, Kalk, Bleioxyd und Kochsalz beschrieben und ihre Zusammensetzung untersucht. Er betrachtet diese Verbindungen mit andern Chemikern als Salze, in welchen der Zucker die Säure und das Metalloxyd die Basis ist, weshalb er sie auch, obwohl mit einiger Vorsicht, als *Sacharate* bezeichnet.

*) S. d. J. Bd. 14. 449.
**) D. J. Bd. 15. 65.

Indessen ist es gar nicht nöthig anzunehmen, dass der Zukker eine Säure sei und dass Kalk, Bleioxyd u. s. w. sich basisch gegen denselben verhalten. Im Gegentheil, da der Zucker sich gegen die Reagentien neutral verhält, ist es wahrscheinlicher, dass er ein Salz als eine Säure sei. Dass das damit verbundene Metalloxyd die Function des hinzutretenden Krystallwassers vieler Körper erfülle, scheint mir aus folgenden Umständen hervorzugehen:

1) Es wird vom Zucker durch die schwächsten Säuren, selbst durch Kohlensäure abgeschieden.
2) Es ersetzt Wasser in Zucker, welches Wasser auch durch eine äquivalente Menge von Chlornatrium oder Baryt und Kalkhydrat ersetzt werden kann. Basisches Wasser aber wird nie durch ein Salz ersetzt, was dagegen häufig bei Krystallwasser (*constitutional water*) geschieht.
3) Der Umstand aber, welcher bestimmt entscheidet, dass Kalk und Baryt nicht als Basen in der Zuckerverbindung enthalten sein können, ist der, dass keine analogen Verbindungen existiren, welche Kali oder irgend eine der starken alkalischen Basen dieser Classe enthalten. Es ist keine Säure bekannt, welche Salze mit Kalk oder Blei bildet, die sich nicht auch mit Kali oder Natron verbinden könnte. Letztere aber spielen, wie bereits bemerkt, nie eine andere Rolle als die der Basen und sind darum nicht geeignet, das mit dem Zucker verbundene Wasser oder Oxyd aus der Magnesiareihe (*magnesian oxyde*) zu ersetzen.

Der Beweis für den nicht basischen Charakter des Wassers oder eines metallischen Oxydes in einer Verbindung ist die Abwesenheit einer entsprechenden Verbindung mit einem Oxyde aus der Kaliclasse.

Der Umstand, dass das gebundene Wasser im Zucker sehr fest zurückgehalten wird und nicht durch Wärme ausgetrieben werden kann, ist kein Beweis, dass das Wasser basisch sei, denn es sind viele salpetersaure, unterschwefligsaure Salze u. a. bekannt, deren hinzutretendes oder Krystallwasser ebenfalls nicht durch Wärme ausgetrieben werden kann, ohne die Salze zu zersetzen.

XLVI.
Ueber die Bereitung des tropfbaren wasserfreien Chlors aus Chlorhydrat.

Von
EDUARD BIEWEND *),
zu Clausthal.

In 20 Grammen Wasser, welches sich in einem Glascylinder befand, wurde so lange Chlorgas geleitet, bis das Wasser bei einer Temperatur von 0⁰ bis 1⁰ R. von den sich absetzenden Krystallschuppen des Chlorhydrates zu einem dünnen Breie umgestaltet war. Jetzt wurde die Masse bei einer Temperatur des Zimmers von 0⁰ bis 1⁰ R. auf ein trocknes Filter gebracht, abtropfen gelassen und nun dasselbe mit den Krystallschuppen zwischen immer erneuertem Filtrirpapier möglichst ausgepresst. Klappt man nun das Filter von einander, so lässt sich mit einem hölzernen Spatel das Chlorhydrat leicht in einem Stücke vom Filter ablösen.

Das Chlorhydrat wird auf eine Glasplatte gelegt und mit dem Spatel in Streifen oder Stückchen zertheilt, deren Grösse sich nach der Oeffnung der Röhre, in welche man das Chlorhydrat einschliessen will, richten muss. Diese Stückchen werden mit einem kleinen hölzernen Ladestock in die Glasröhre (deren Form weiter unten beschrieben werden soll), welche man an den Rand der Glasplatte hält, geschoben und darin festgestampft, um so viel als möglich Chlorhydrat in einen kleinen Raum zu bringen.

Alle diese Operationen, vom Pressen des Filters an, müssen so schnell als möglich und am besten in einer, nur wenig unter 0⁰ R. liegenden Lufttemperatur ausgeführt werden. Erreicht die Temperatur — 3 bis 4⁰ R., so friert die Chlorhydratmasse an das Filter, lässt sich nicht ohne Papierfasern davon losmachen und überhaupt sehr schlecht handhaben.

Die Röhren, in welche ich das Chlorhydrat brachte, waren nach dem Zuschmelzen 2 bis 2½ Zoll lang, 3½ Linien weit und von ½ Linie Glasstärke. Sie müssen vor dem Eintragen des Chlorhydrates auf folgende Weise präparirt werden.

*) In einer früheren Abhandlung d. J. Bd. 11. S. 162 ist der Name des Hrn. Verfassers unrichtig „Bieward statt Biewend" gedruckt. E.

Eine $3\frac{1}{2}$ bis 4 Zoll lange an einem Ende gut zugeschmolzene Glasröhre wird 2 bis $2\frac{1}{2}$ Zoll vom zugeschmolzenen Ende entfernt, etwas ausgezogen und dann die durch das Ausziehen dünn gewordenen Wände wieder durch die Löthrohrflamme nach und nach erweicht, wodurch sie sich zusammenziehen und wieder dicker werden.

Ist die Röhre so vorbereitet, so wird das Chlorhydrat in dieselbe eingetragen und festgestampft (von den angewendeten 20 Grammen Wasser wurde so viel Chlorhydrat erhalten, dass eine Röhre von den angegebenen Dimensionen etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll lang damit angefüllt werden konnte). Nach dem Eintragen des Chlorhydrates wird die Röhre in einen Kork gesteckt und derselbe dem zuzuschmelzenden Theile möglichst nahe geschoben. Der Kork dient zum Halten und beliebigen Drehen der Glasröhre während des Zuschmelzens. Nun wird der Theil der Röhre, welcher das Chlorhydrat enthält, in ein kleines, in einer Hand zu haltendes, mit Schnee oder einer Frostmischung angefülltes Gefäss bis an den Kork gesteckt, wie beistehende Figur zeigt, und die Glasröhre vor der Löthrohrflamme bei *bb* in eine etwas lange Spitze ausgezogen. Diese Spitze wird noch nicht zugeschmolzen, sondern in einer Länge von etwa $\frac{3}{4}$ Zoll abgeschnitten und die Wände derselben bei *aa* durch Schmelzhitze dicker und dicker gemacht, bis die Oeffnung der Spitze bei *aa* nur noch sehr klein ist.

Jetzt lässt man die Glasröhre ganz erkalten, nimmt sie auf einige Augenblicke aus der kaltmachenden Umgebung in die wärmere Luft, erneuert den Schnee oder die Kältemischung in dem Gefässe *c* und bringt nun die Röhre mit dem Chlorhydrat wieder hinein.

Es wird eine Zusammenziehung der Atmosphäre in der Röhre bewirkt, und jetzt ist der Zeitpunct da, wo man schnell und mit vorsichtig geleiteter Flamme die enge und starkwandig gemachte Spitze bei *a* auszieht und zuschmilzt. Bei den drei ersten Versuchen, wo ich die eine oder andere der angeführten Vorsichtsmaassregeln nicht beobachtete, misslang das Zuschmelzen der Röhren.

Ist die Röhre gut zugeschmolzen, so taucht man sie in Wasser von + 30 bis 40° C. Mit Aufbrausen schmilzt das Chlorhydrat, der leere Theil der Röhre füllt sich mit dunkel gelbem Gase an, und während die Krystallschuppen mehr und mehr unter Gasentwicklung zergehen, bilden sich auf der Oberfläche der gelblichen Flüssigkeit dunkelgelbe ölige Tropfen von wasserfreiem condensirten Chlor, die zu Boden sinken und sich da vereinigen. Um möglichst viel Chlor zu erhalten, ist es nothwendig, die Röhren so weit als thunlich (etwa bis auf ¾ Zoll vom Zuschmelzungspuncte *bb*), mit Chlorhydrat anzufüllen und beim Zuschmelzen gut abzukühlen, damit sich nicht durch die fortgeleitete Wärme der Röhrenwände Chlorhydrat zersetze.

Gas.
Wasser
Chlor

Bei dem am besten gelungenen Versuche erhielt ich solche Verhältnisse von Wasser und von Chlor wie sie nebenstehende Fig. in natürlicher Grösse angiebt.

Das einmal vom Wasser getrennte tropfbare Chlor bleibt bei gewöhnlicher Temperatur stets unter demselben abgesondert als gelbe leichtflüssige Tropfen liegen, und nur bei einer Temperatur von 0° oder darunter vereinigt sich der kleinste Theil (wenn man ein Hin- und Herschütteln vermeidet) wieder mit Wasser zu Chlorhydrat, welches in schönen federförmigen Krystallen, ganz wie Salmiakkrystalle, anschliesst und das noch übrige Chlor vom Wasser abschliesst. Will man das Chlorhydrat auch bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, so muss man nach dem Einschliessen desselben in die Glasröhre keine Wärme anwenden, sondern die Röhre bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ruhig stehen lassen. Es schmilzt dann nur ein kleiner Theil des Chlorhydrates, und nach und nach gestaltet sich der Rest zu recht hübschen Krystallen um.

XLVII.

Ueber das Verhältniss der organischen zur erdigen Substanz in den menschlichen Knochen.

Ueber diesen Gegenstand hat Rees *) Untersuchungen angestellt, aus welchen sich folgende Hauptresultate ergeben:

*) *Phil. Mag. Aug. 1838.*

1) Die langen Knochen der Extremitäten enthalten mehr erdige Substanz als die des Rumpfes.
2) Die Knochen der oberen Extremitäten enthalten etwas mehr organische Substanz als die entsprechenden der untern Extremitäten, der Oberarmknochen mehr als das Schenkelbein u. s. w.
3) Der Oberarmknochen enthält mehr erdige Substanz als der *Radius* und die *Ulna* (Knochen des Vorderarms), das Schenkelbein mehr als die *Tibia* und *Fibula* (Unterschenkelknochen).
4) *Tibia* und *Fibula* enthalten gleiche Mengen erdiger Substanz und *Radius* und *Ulna* können ebenfalls als gleich zusammengesetzt betrachtet werden.
5) Die Wirbel, Rippen und das Schlüsselbein verhalten sich rücksichtlich der Mengen der erdigen Substanz gleich, das Darmbein enthält etwas mehr Erden, das Schulterblatt und das Brustbein etwas weniger, letzteres enthält mehr erdige Substanz als das Schlüsselbein.
6) Die Schädelknochen enthalten mehr erdige Substanz als die Knochen des Rumpfes, wie J. Davy schon bemerkt hat; das Schenkelbein und andre lange Knochen kommen ihm jedoch, hinsichtlich ihres Erdengehalts, sehr nahe.
7) Die Knochen des Metatarsus (Mittelfuss) stehen mit denen des Rumpfes gleich.

Der schwammige Theil der Knochen enthält nach dem Verf. weniger erdige Substanz als die festen Theile desselben Knochens; so enthielt z. B. die zellige Partie einer Rippe 4 p.C. Erden weniger als die dichte äussere Rinde.

Verschiedene Gesetze, welche in Bezug auf das verschiedene Verhältniss der erdigen Substanz im Skelett des Erwachsenen aufgefunden worden waren, bestätigten sich auch bei Untersuchung von Fötusknochen *). So enthielten die Knochen der obern Extremitäten mehr erdige Substanz, als die der unteren. Der Oberarmknochen enthält mehr erdige Substanz als *Radius* und *Ulna*, das Schenkelbein mehr als *Tibia* und *Fibula*, das Darmbein mehr und das Schulterblatt weniger als das Schlüsselbein und die Rippen.

*) Die untersuchten Fötusknochen waren von Fett und Häuten befreit und vollkommmen trocken.

Der grosse Unterschied der Zusammensetzung der Knochen von Erwachsenen von denen des Fötus besteht darin, dass die langen Knochen und die Schädelknochen nicht so viel mehr erdige Substanz enthalten, als im erwachsenen Skelett.

Der Verf. schliesst mit der Bemerkung, dass die Knochen des Rumpfes im Fötus eben so viel erdige Substanz enthalten als die des Erwachsenen.

XLVIII.

Nachträgliche Bemerkungen, die Bedachung mit getheerten Papptafeln betreffend.

Vom

B.C.R. Prof. W. A. LAMPADIUS.

Seitdem ich meine Methode, getheerte Papptafeln zur Bedachung zu bereiten, in *Erdmann's Journal für technische Chemie, Bd. 6. S. 377* mitgetheilt habe, sind von mehreren Orten her Anfragen an mich ergangen: ob sich diese Bedachungsart bewährt und weiter verbreitet habe? ob dieselbe nicht feuergefährlich sei? und welche neuere Bemerkungen man etwa bei der Anwendung dieser Bedachungsart gemacht habe?

Obgleich ich diese an mich gerichteten Nachfragen grösstentheils beantwortet habe, so halte ich es doch der zu wünschenden allgemeinern Verbreitung der Kenntniss dieses wichtigen Gegenstandes wegen für nöthig, die Beantwortung dieser Fragen in diesem Journale öffentlich mitzutheilen.

Was nun die *erste* Anfrage betrifft, so habe ich darauf zu erwiedern: 1) das auf einem Halsbrückner Gebäude (*s. Erdm. J. B. 6. S. 378*) hergestellte Dach hat sich bis heute, mithin 10 Jahre lang, im völlig guten Zustande erhalten. Es bedurfte nur ein einziges Mal, als es durch einen von dem daneben stehenden Gebäude herabgefallenen Dachziegel beschädigt wurde, einer Reparatur. Seit 1828 sind mir folgende Bedachungen dieser Art bekannt geworden, welche theils 5, theils 7 bis 8 Jahre unverändert sich hielten, als die eines Wohngebäudes des Hrn. D. Lichtenberger in Oederan; ein Theil der Gebäude des Hrn. Papierfabricanten Weiss bei Freiberg; die Bedachung eines Schafstalles auf einem dem

Hrn. Oekonomierath Geyer gehörigen Gute Langerinne bei Freiberg; die Bedachung zweier Tagegebäude auf der Grube *Churprinz Friedrich August*, so wie die eines Huthauses auf der *Grube Matheus*, unweit Müglitz; auch sind auf dem Wohngebäude des Hrn. Kaufmann Weiss in Freiberg die Hohlkehlen mit dem besten Erfolge aus getheerten Papptafeln hergestellt. Bei erfolgter Nachfrage ist man aller Orten mit dieser neuen Bedachung zufrieden.

Zweitens, in Betreff der Feuergefährlichkeit dieser Bedachungsart habe ich bereits in *Erdmann's* angef. *Journ., B. 9. S. 320* angegeben, wie der wegen seines Erdengehaltes schon schwer entzündliche Anstrich noch weniger feuerfangend wird, wenn man die Papptafeln vor dem Imprägniren mit Alaunwasser durchdringen lässt und dem Theeranstrich selbst auf 140 Pf., 2 Pf. feines Pulver von gebranntem Alaun, gut gemengt, zusetzt.

Einige neuere Bemerkungen, diesen Gegenstand betreffend, sind *drittens* folgende:

1) Man muss durchaus Sorge tragen, *gute Papptafeln* zu einer solchen Bedachung zu erhalten. Sie dürfen durchaus nicht aus halb verfaultem schlechten Zeuge, sondern aus gutem, sogenannten *Halbzeuge* der Papierfabricanten, verfertigt werden.

2) Die Papptafeln dürfen nicht etwa blos aufgenagelt und sodann mit dem Anstrich versehen werden, sondern man muss sie nach meiner gegebenen Vorschrift *auf beiden Seiten mit dem Anstrich imprägniren* und dann, wenn sie aufgenagelt sind, das Dach noch einmal, vorzüglich die Fugen, mit demselben überstreichen.

3) An einigen Orten hat man statt des letzten Theeranstriches *Leinölfirniss*, stark mit *Bolus* versetzt, angewendet.

4) Anstatt die Theertafeln auf enggelegte dünne Latten aufzunageln, hat man es besser gefunden, *den Dachstuhl zu schaaren*, d. i. ihn mit dünnen Schlagbretern zu bedecken und auf diese die getheerten Papptafeln aufzunageln. Welche Art man auch wählt, so wird es der Feuergefährlichkeit wegen wohlgethan sein, die Latten oder Schlagbreter mit dem schwefelsauren Alaunwasser,

dessen Zubereitung ich in *Erdm. J. f. techn. u. ökon. Chemie, B. 18. S. 274* angegeben habe, zu imprägniren.

5) Statt die Tafeln mit breitköpfigen, gewöhnlichen eisernen Nägeln zu befestigen, haben Einige gewöhnliche Weissnägel gebraucht und unter deren Köpfe kleine durchlöcherte Scheiben von Weissblech von der Grösse eines Groschens gelegt, und sodann durch diese Scheiben die Nägel eingetrieben.

Man glaubt durch diese Anwendung der Weissnägel und Weissblechscheiben dem etwaigen Angriffe des Alauns und der Schwefelsäure, oder dem Rosten besser zu begegnen.

XLIX.

Bemerkung, gefrorne Kartoffeln betreffend.

In dem laufenden *Journale für praktische Chemie, B. 14. S. 321* wird aus dem *Journ. d. Pharmac., Juin 1838,* ein Aufsatz Girardin's über die gefrornen Kartoffeln mitgetheilt, aus welchem sich ergiebt, dass sich gefrorne Kartoffeln noch auf mancherlei Weise benutzen lassen. Ich bringe dabei in Erinnerung, dass ich bereits vor mehreren Jahren die Anwendung gefrorner Kartoffeln zur Stärkmehlfabrication empfohlen habe. Nicht allein, dass man zufällig erfrorne Kartoffeln auf diese Weise benutzen kann, sondern man thut wohl, die Kartoffeln, aus welchen man Mehl bereiten will, absichtlich gefrieren zu lassen. Man erspart sich dadurch die Mühe des Zerreibens und erhält einige Procente Mehl mehr. Man sehe deshalb nach: *Freiberger gemeinnützige Nachrichten, 1832, und Mittheilungen des Industrievereines für das K. Sachsen. 1833. 5. Lief. S. 256.*

Lampadius.

L.

Auflösung des Iridiums.

Im *12. Bde. d. J. p.* 353 wurde Fellenberg's Methode zur Auflösung des Iridiums mitgetheilt. Seitdem hat Hr. F. gefunden, dass die erhaltenen Lösungen Chlorkalium enthielten. Ferner fand er bei Behandlung von reinem alkalifreien Schwefeliridium, dass es, mit Chlorgas behandelt, ein in Wasser und

Säuren unlösliches Iridiumchlorür gebe. Das Resultat ist: dass nur ein alkalihaltiges Schwefeliridium, mit Chlorgas behandelt, in Wasser löslich ist, dass aber ein reines Schwefeliridium durch Chlorgas in unlösliches Chlorür Ir. Cl_2 verwandelt wird, so dass die angeblich neue Methode sich auf Wöhler's Methode reducirt, das Iridium (ob reducirt oder geschwefelt, mag hier wohl gleichgültig sein), mit einem Alkali verbunden oder gemengt, durch Chlorgas zu behandeln und dann in Wasser aufzulösen. *Pogg. Ann. 1838. No. 6.*

LI.
Literarische Nachweisungen.

Annalen der Pharmacie, von Wöhler und Liebig. September 1838.

Ueber eine neue Classe von Platinsalzen. Von J. Gross. (Das von Magnus beschriebene Platinchlorürammoniak giebt, durch Salpetersäure zersetzt, ein weisses Salz $Pt\,Cl_2 N_4 H_{12} O + N_2 O_5$. Chlor und Platin lassen sich darin durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen. Die Salpetersäure kann in der Verbindung auch durch Chlor, Schwefelsäure, Oxalsäure u. s. w. ersetzt werden, wodurch die Verbindungen $Pt\,Cl_2 N_4 H_{12} Cl_2$, $Pt\,Cl_2 N_4 H_{12} O + SO_3$ u. s. w. entstehen.)

Ueber die Zusammensetzung der Chinasäure. Von A. Woskresensky. (Die krystallisirte Chinasäure ist $C_{14} H_{24} O_{12}$, oder $C_{14} H_{16} O_8 + 4$ aq.

Das Silbersalz

$$C_{14} H_{16} O_8 + \left\{ \begin{matrix} 3 \text{ aq.} \\ \text{Ag O.} \end{matrix} \right.$$

Das basisch chinasaure Kupferoxyd:

$$C_{14} H_{16} O_8 + \left\{ \begin{matrix} 2 \text{ aq.} \\ \text{Cu O.} \end{matrix} \right.$$

Das basisch chinasaure Bleioxyd:

$$C_{14} H_{16} O_8 + 4 \text{Pb O.}$$

Die Chinasäure ist also in ihren Verbindungsverhältnissen mit Basen der Phosphorsäure, Cyanursäure, Mekonsäure u. s. w. vollkommen ähnlich. Mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, giebt die Chinasäure ein sublimirbares festes Product: Chinoyl $= C_3 H_2 O$.)

Untersuchung des Blattgrüns. Von Berzelius. (Uebersetzung).

Ueber zwei dem Aldehyd isomere Verbindungen. Von Fehling. (Entstehen durch freiwillige Veränderung des Aldehyds).

Ueber die Benzoëunterschwefelsäure. Von Demselben. (Mitscherlich's Benzoëschwefelsäure enthält Unterschwefelsäure und ist:

$$S_2 O_5 + C_{14} H_8 O_3 + 2\text{aq.} = \text{Benzoëunterschwefelsäure.}$$

$$S_2 O_5 + C_{14} H_8 O_3 + \left\{ \begin{matrix} \text{aq} \\ \text{MO} \end{matrix} \right. \text{saures Salz.}$$

$$S_2 O_5 + C_{14} H_8 O_3 + 2 \text{ MO neutrales Salz.}$$

Ueber den Perubalsam. Von **Plantamour.** (Mit Bezug auf Richter's Untersuchungen d. J. Bd. 13. p. 167. Das Perubalsamöl ist $C_{16}H_{15}O_2$. Die Säure ist *Zimmtsäure* *).

Ueber das Atomgewicht der Citronensäure. Von **Thaulow.** (Der citronensaure Brechweinstein ist den mehr atomigen citronensauren Salzen, nicht aber den weinsauren analog und giebt einen neuen Beweis, dass die Formel $C_{12}H_{10}O_{11}$ das wahre Radical der Citronensäure ausdrückt, welches mit 3 At. Wasser die Citronensäure bildet.

Zusammensetzung eines Stücks Metall aus einem Hünengrabe. Von *Jahn.* (Enthielt Kupfer, Antimon und Zinn.)

Antwort auf Hrn. Robiquet's Bemerkungen im Répertoire de Chimie u. s. w. Von *J. Liebig.*

Archiv der Pharmacie. Von *R. Brandes* und *H. Wackenroder. Juli, 1838.*

Historische Skizze der Alchemie, nebst Untersuchung einer alchemistischen Goldtinctur. Von **Wackenroder.**

Analyse einer Concretion aus dem Darmcanale eines Pferdes. Von **Wurzer.** (Enthielt benzoësaures Kali.)

Untersuchung der Bestandtheile einer Bauchgeschwulst. Von **Hasse und Brandes.**

Eisengehalt des Thees. Von **Herzog.**

Ueber das Verhalten der Nitroxanthsäure gegen Opiumauflösungen und über das des Indigo's zum Kreosot. Von **Müller.**

Literatur.

Forshaell, *Oorganisk Pharmaci. 8. Lund. 1 Rdlr. 32 sk.*

Rose, analytische Chemie. In's Russische übersetzt von **Jewreinoff.** Petersb.

Mitscherlich, *pract. Chemistry, transl. by from the German. 8. 8 s. 6 d.*

Richard, *Etudes sur l'art d'extraire immédiatement le fer de ses minerais sans convertir le métal en fonte. Avec l'Atlas gr. 12. in 4. Leipz. Michelsen. n. 10 Thlr. 16 gl.*

Denis, *P. S., Essai, sur l'application de la Chimie à l'étude physiologique du sang de l'homme etc. Paris. 4 Fr.*

Cozzi, *sulle applicazioni della forza elettro-chimica della pila all' analisi dei sali metallici sciolti in liquidi organici vegeto-animali. 8. Firenze. 1. L. 50 c.*

Graham, *Elements of Chemistry including the applications of the science in the arts. Part first. London. Baillière. 2 s.* (Werden 8 Hefte).

Jahrbuch der prakt. Pharmacie. Herausgegeben von der Pharmaceutischen Gesellschaft Rheinbaierns. Unter Red. von **Herberger** u. **Winkler.** 4 Hefte. Kaiserslautern, Verl. v. **Tascher.** n. 3 Thlr.

Bürkner, populäre Chemie und ihre Anwendung auf Gewerbe. 3. u. 4. Heft. gr. 8. Brieg. **Wollmann.** n. 12 gl.

Geiger, Handbuch der Pharmacie. 4. u. 5. Lief. gr. 8. Heidelb. Winter. n. 20 gl.

*) **Fremy** hat zufolge einer Notiz im *Journ. d. Pharm. Sept. 1838*, ebenfalls gefunden, dass viele Balsame, namentlich der Perubalsam, nicht immer Benzoesäure, sondern Zimmtsäure enthalten. E.

LII.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffes bei der organischen Analyse.

Von

G. J. MULDER *).

(*Bullet. de Néerlande. 1838. 79.*)

Die quantitative Bestimmung des Stickstoffes, in einem mit atmosphärischer Luft gefüllten Apparate, in welchem man das Gas vor und nach der Verbrennung eines organischen Körpers mi Kupferoxyd misst, kann dadurch einen Gasüberschuss geben, dass eine gewisse Menge Kohlensäure in der Verbrennungsröhre zurückbleibt. Liebig hat diesem Uebelstande glücklich abgeholfen, indem er in den hinteren Theil der Röhre etwas Kalkhydrat legt. Indem man dieses erhitzt, treibt der Wasserdampf die Gase über das Kali, und die Kohlensäure wird vollständig absorbirt.

Zu den Fehlerquellen, welche die Menge des Gases zu klein erscheinen lassen, rechnet man vorzüglich die Bildung von Stickstoffoxyd, welches sich durch den Sauerstoff der Luft im Apparate in salpetrige Säure verwandelt, oder die unmittelbare Bildung von salpetriger Säure, welche vom Kali absorbirt wird. Man hat in diesem Falle einen doppelten Verlust, sowohl vom Sauerstoffe der Luft, als vom Stickstoffe des verbrannten Körpers. Sehr lange, im vorderen Theile mit metallischem Kupfer angefüllte Röhren reichen hin, diesen Fehler zu verhüten, besonders wenn man die Verbrennung sehr langsam vorschreiten lässt.

Indem man aber die Menge des metallischen Kupfers vermehrt, so erzeugt man eine andere Fehlerquelle, die übrigens nie ohne Einfluss ist, die Menge des Kupfers mag noch so klein sein. Indem man das Kupfer in der Röhre erhitzt, absorbirt es Sauerstoff und oxydirt sich. Macht man den Versuch in einem geschlossenen Apparate, so sieht man, dass die Luft sich vermindert, um so mehr, je grösser die Menge des Kupfers ist und je freieren Zutritt die Luft zum glühenden Kupfer hat.

Bei der Bestimmung des Stickstoffes in geschlossenen Apparaten erhitzt man das Kupfer vor dem Anfange der Verbrennung zum Rothglühen, während es mit der Luft des Apparates

*) Vgl. d. J. Bd. 14. 206.

in Berührung steht; der Sauerstoff derselben wird also absorbirt. Wenn die Verbrennung beendigt ist und das Feuer erlischt, tritt die Luft wieder in die Verbrennungsröhre zurück und das noch dunkel glühende Kupfer absorbirt von Neuem Sauerstoff.

Obgleich gar kein Zweifel daran sein kann, dass diese Ursache von grossem Einflusse auf die nach der Verbrennung einer organischen Substanz gemessene Menge des Stickstoffes sein muss, so will ich doch einen directen Beweis dafür angeben. Eine gewöhnliche Verbrennungsröhre wurde mit zertheiltem Kupfer gefüllt und mit einer Röhre versehen, um die Gase in eine getheilte Glocke zu leiten. Das Ganze war mit atmosphärischer Luft angefüllt. Bei 757,2 M. Bar. und 16,5°, enthielt der ganze Apparat 204 Cb.C. Luft. Die Röhre wurde eine Stunde lang mit glühenden Kohlen umgeben. Nach dem Erkalten fand sich bei 756,8 M. Bar. und 17,5°, ein Verlust von 2 Cb.C.

0,5 Gr. reines Narcotin wurden mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer gemengt und wie gewöhnlich in eine Verbrennungsröhre gebracht. Vor dem Versuche enthielt der Apparat bei 773, 7 M. Bar. und 16,5°, C., 212,3 Cb.C. Luft, nach dem Versuche bei 773,7 M. und 16° eine Menge Stickstoff + atmosphärischer Luft = 224,5. Bei 760 M. und 0° hat man also 23,90 Cb.C. Stickstoff in 1 Gr. Narcotin, was dem Gewichte nach 3,033 p.C. beträgt. Mit Liebig's Berechnung verglichen, sind diess nur $\frac{4}{3}$ des wirklichen Stickstoffgehaltes des Narcotins. In zwei anderen Versuchen habe ich 2,439 und 2,736 p.C. gefunden. Liebig fand 2,51.

Die Ursache dieser Differenz ist der Sauerstoff der in dem Apparate enthaltenen Luft.

Nachdem ich das Gas in dem angeführten Versuche gemessen hatte, erhitzte ich die Röhre von Neuem zum Glühen. Nach dem Erkalten fand ich statt der 224,5 Cb.C. nur 219 Cb.C. bei 773,7 M. und 17,5°. Bei einem nochmaligen Erhitzen endlich verminderte die Oxydation des Kupfers die Luft des Apparates so weit, dass sich bei 772,6 M. und 18° C. nur noch 215 Cb.C. Gas oder 2,7 Cb.C. weniger als vor dem Versuche fanden.

Ich übergehe eine grosse Anzahl andrer Beispiele, die ich über die constante Wirkung der Oxydation des Kupfers im Ap-

parate anführen könnte. Es wird genügen, die Aufmerksamkeit auf eine Fehlerquelle gelenkt zu haben, die man nur durch einen Zufall hat übersehen können.

Das Verfahren, um diesen Uebelstand zu vermeiden, wird sehr einfach. Man braucht nur den Apparat mit einem Gase zu füllen, das sich weder mit dem Kupfer, noch mit einem der Producte der Verbrennung der Substanz, noch mit dem Kali verbinden kann. Ein solches Gas ist ohne Zweifel der Stickstoff selbst.

Ich fülle seit einiger Zeit den ganzen Apparat mit reinem Stickstoff und treibe dadurch die atmosphärische Luft aus. Das Verfahren ist sehr einfach.

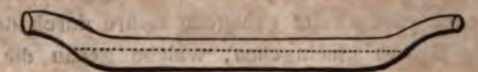
Man zieht den verschlossenen Theil der Verbrennungsröhre zu einer Spitze aus, die man vor der Lampe zuschmilzt. Man füllt dann die Röhre und richtet alles wie gewöhnlich vor, nur lässt man noch eine zweite gebogene Röhre durch das Quecksilber in die Glocke hineingehen, welche genau die Form der ersten mit der Kaliröhre verbundenen hat, aber frei bleibt. An diese Röhre befestigt man eine mit Stickstoff gefüllte und mit einem Hahne versehene Blase. Nachdem man sich überzeugt hat, dass alle Theile des Apparates genau schliessen, öffnet man die Spitze der Verbrennungsröhre und stellt die Glocke so niedrig als möglich. Man drückt dann die Blase gelinde zwischen Brust und Arm zusammen und öffnet den Hahn, wodurch das Quecksilber in der Glocke hinabgedrückt wird. Mit der andern Hand hebt man die Glocke bis an ihren Rand in die Höhe, während man die Blase regelmässig zusammendrückt, damit sich die Luft des Apparates nicht mit dem in der Blase enthaltenen Stickstoffe mengen kann. Schliesst man nun den Hahn und drückt die Glocke langsam nieder, so entweicht die Luft aus dem Apparate durch die offene Spitze. Wenn die Glocke niedergedrückt ist, öffnet man den Hahn der Blase von Neuem und verfährt wie vorher.

Wiederholt man diese Operation mit einiger Geduld 10—12 mal, so bleiben nur Spuren von Sauerstoff im Apparate zurück. Endlich schliesst man die Spitze mittelst der Löthrohrflamme. Um die Verbindung zwischen der Röhre und der Blase zu unterbrechen, braucht man sich nicht auf den Hahn zu verlassen. Man drückt die Röhre so weit nieder, dass sie sich mit Quecksilber füllt. Die äussere Luft ist dann durch eine Quecksilber-

säule abgesperrt, man kann die Blase mit dem Hahne entfernen und die äussere Oeffnung der Röhre mit einem Stück Kautschuk verschliessen. Nachdem man sich von Neuem überzeugt hat, dass der Apparat gut schliesst, lässt man ihn noch 4—6 Stunden stehen, um das Kupferoxyd sich mit Wasserdämpfen sättigen zu lassen, wenn man so von einer überaus kleinen, aber doch sichtbaren Absorption sprechen darf *).

Darauf schreitet man gewöhnlich zur Verbrennung.

Der für diese Analyse anzuwendende Apparat lässt sich auf mannigfaltige Weise abändern. Ich bediene mich gewöhnlich einer sehr weiten Röhre zur Aufnahme der Aetzkalistücken. Um die Absorption zu beschleunigen, liegt der mittlere Theil 2 Centimeter niedriger als die beiden Enden, und das Ganze ist bis zur punctirten Linie mit einer vollkommen gesättigten Aetzkalilauge



gefüllt, durch welche das feste Kali, welches die ganze Röhre anfüllt, nicht aufgelöst werden kann. Das gegen die Verbrennungsröhre gerichtete Ende dieser Kaliröhre ist sehr weit, um das Entweichen der Gase aus der Verbrennungsröhre und ihre Mengung nach Beendigung der Verbrennung zu begünstigen. Die Verbindungen sind blosse Kautschukröhren, deren auf die gewöhnliche Weise hergestellte Naht mit einem dünnen Kautschukstreifen belegt ist. Diese Streifen geben den Kautschukröhren, wenn sie an warmen Stellen angewendet werden sollen, sehr viel Festigkeit. Uebrigens wird der Einfluss der strahlenden Wärme auf die erste Kautschukröhre sehr verringert durch einen Schirm, den man in einiger Entfernung vom Verbrennungsofen anbringt, so dass man dieselbe Kautschukröhre 20 mal benutzen kann. Die Regeln, um ein gutes Resultat bei der Bestimmung des Stickstoffes zu erhalten, brauche ich nicht zu wiederholen. Ich führe blos zwei Beispiele an, welche hinreichen werden, die Nützlichkeit des Stickstoffes bei der Stickstoffbestimmung in's Licht zu setzen.

*) Obgleich der Stickstoff trocken eingebracht wird, so absorbirt das Kupferoxyd doch einige Wasserdämpfe von der Kalilauge. Man muss deshalb das Ganze einige Zeit stehen lassen, damit die Tension der Dämpfe vor und nach dem Versuche merklich dieselbe bleibt.

1) 0,800 trocknes Narcotin gaben:

Stickstoff im Apparate vor dem Versuche 102 Cb.C. bei 20° und 758,5 Mm.

Stickstoff nach dem Versuche 122 Cb.C. bei 20° und 762,2 Mm.

Diess giebt auf 100 Th. Narcotin 2,98 Stickstoff.

2) 0,277 Amygdalin, von Wasser befreit, gaben:

Stickstoff vor dem Versuche 27,5 Cb.C. bei 20,5°, und 763,5 Mm.

Stickstoff nach dem Versuche 34 Cb.C. bei 17,5° und 763,2 M.,

woraus sich ergiebt: 2,80 p.C. Stickstoff.

Ich habe natürlich zwei Beispiele von Substanzen gewählt, die sehr wenig Stickstoff enthalten und deshalb den Nutzen der Anwendung des Stickstoffes bei dieser Art von Versuchen sehr augenscheinlich machen.

LIII.

Ueber die Zusammensetzung des Leimzuckers und Braconnot's Salpeterzuckersäure.

Von

BOUSSINGAULT.

(Compt. rend. 811. p. 493.)

Der auf die gewöhnliche Weise bereitete Leimzucker, mittelst der Einwirkung von Schwefelsäure auf den Tischlerleim, enthält immer eine Quantität auflöslicher Salze, so dass er nach der Verbrennung zwischen 2 und 11$\frac{0}{0}$ Asche zurücklässt; man kann ihn im reinen Zustande durch Zersetzung seines löslichen Salzes, das er mit Baryterde bildet, erhalten. Zu diesem Ende lässt man eine Zeit lang eine Auflösung des Leimzuckers mit einer Barytmilch kochen. Es entwickelt sich dabei kein Ammoniak; man filtrirt und entfernt die Baryterde sorgfältig mittelst Schwefelsäure. Man dampft darauf bis zum Krystallisationshäutchen ab; der Zucker krystallisirt sodann sehr schnell.

Der Leimzucker ist ein wenig löslicher in Wasser als der Milchzucker, wie dieser letztere kracht er zwischen den Zähnen. Sein süsser Geschmack ist wenig intensiv und hinterlässt

einen unangenehmen Nachgeschmack. Einmal getrocknet bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume, verliert er bei 130° kein Wasser.

Das Mittel aus sieben Analysen giebt für die Zusammensetzung des Zuckers folgende rohe Formel:

$$C_{12}\ H_{31}\ O_{11}\ N_6.$$

Kocht man eine Auflösung des Zuckers über Bleiglätte, so erhält man nach der Filtration eine Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt und nach hinreichendem Abdampfen durch das Erkalten zu einer krystallinischen Masse gesteht.

Das Mittel von vier Analysen gab für die Zusammensetzung dieses basischen Bleisalzes folgende Formel:

$$C_{12}\ H_{27}\ O_9\ N_6 + \dot{P}b_3,$$

eine Formel, welche, verglichen mit der vorhergehenden, anzeigen würde, dass der Zucker, indem er sich mit 3 Atomen des Oxydes verbindet, 2 At. Wasser verlieren würde. In dieser Voraussetzung würde das Atom des wasserfreien Zuckers 2517,0 wiegen. Wenn man die Bleiverbindung als neutral betrachtet, so würde sich das Zuckeratom auf 839 *) reduciren. Der wasserfreie Zucker würde dann sein:

$$C_4\ H_9\ O_3\ N_2.$$

Dann müsste aber der freie Zucker durch diese Formel und $^2/_3$ Aq. dargestellt werden.

Die *Salpeterzuckersäure* wurde nach dem Verfahren, welches Hr. Braconnot vorschreibt, dargestellt, indessen mit reinem Leimzucker und einigen Vorsichtsmaassregeln. Ihre Zusammensetzung wird dargestellt durch folgende Formel:

$$C_4\ H_{13}\ O_{10}\ N_4.$$

In dem Nitrosacharat des Kupfers, welches durch unmittelbare Vereinigung der Säure mit sehr fein vertheiltem Kuferoxyd bereitet und bei 130° getrocknet war, wurde die Säure in demselben Zustande wie vor der Vereinigung gefunden.

Bei dieser Trockenheit besitzt das Salz eine blassblaue Farbe; einer höheren Temperatur ausgesetzt, nimmt es eine entschieden grüne Farbe an. Diese Farbe erscheint bei 150° und man bemerkt in dem oberen Theile der Röhre, welche das Salz

*) Im Original steht 835,7, was ein Rechnungsfehler zu sein scheint.

enthält, Wasser. Bei 180° oder 182° findet die Detonation statt. Das vorläufig bei 130° getrocknete Salz verlor, als es mehrere Stunden im leeren Raume bei einer Temperatur von 165° erhalten wurde, 0,1771 % Wasser.

Die Resultate der Analyse des wasserfreien Kupfersalzes erlauben für die Zusammensetzung desselben eine oder die andere der folgenden Formeln anzunehmen:

$$C_2\,H_3\,O_3\,N_2 + \dot{C}u \text{ oder } C_4\,H_5\,O_6\,N_4 + 2\dot{C}u,$$

aber es scheint vorzuziehen zu sein, die letzte der Formeln anzunehmen, da sie eine Beziehung zwischen dem Leimzucker und der Säure gestattet.

Salpeterzuckersäure	$C_4\,H_5\,O_6\,N_4$
Salpetersäure	$O_5\,N_2$
	$C_4\,H_5\,O_1\,N_2$
der Leimzucker in dem Salze	$C_4\,H_9\,O_3\,N_2$
	$H_4\,O_2$.

Daraus geht hervor, dass der Leimzucker, indem er sich mit der Salpetersäure verbindet, mehr Wasser verliert als er verlieren müsste, um in den Zustand überzugehen, wie er sich in den Salzen findet.

Nachschrift. Seit einiger Zeit beschäftigt, die Einwirkung der Schwefelsäure auf verschiedene thierische Substanzen zu studiren, haben wir gleichfalls die hier erwähnten Substanzen in den Kreis unserer Beobachtungen gezogen; da wir denselben noch eine grössere Ausdehnung zu geben wünschen, so enthalten wir uns hier eines jeden weiteren Zusatzes. Wir bemerken nur noch, dass Hr. Mulder gleichfalls den Leimzucker zerlegt hat und folgende Formel dafür aufstellt, welche in dem relativen Zahlenwerthe mit der des Hrn. Boussingault nicht übereinstimmt *):

$$C_8\,H_{14}\,N_4\,O_5 + 2H_2\,O.$$

Diese beiden letzten Atome Wasser können nur durch Bleioxyd ausgetrieben werden.

Um bei späteren Angaben die Zahlenwerthe leichter vergleichen zu können, sind die Formeln des Hrn. Boussingault berechnet worden:

*) *Bullet. sc. de Neerl.*

C_{12}	=	917,220	=	33,45
H_{31}	=	193,432	=	7,06
O_{11}	=	1100,000	=	40,12
N_6	=	531,120	=	19,37
		2741,772		100,00.

C_{12}	=	917,220	=	13,69
H_{27}	=	168,473	=	2,51
O_9	=	900,000	=	13,43
N_6	=	531,120	=	7,93
$\dot{Pb}_3$	=	4183,500	=	62,44
		6700,313	=	100,00.

C_4	=	305,740	=	36,45
H_9	=	56,157	=	6,69
O_3	=	300,000	=	35,76
N_2	=	177,040	=	21,10
		838,937	=	100,00.

C_4	=	305,740	=	17,56
H_{13}	=	81,116	=	4,66
O_{10}	=	1000,000	=	57,44
N_4	=	354,080	=	20,34
		1740,936	=	100,00.

C_4	=	305,740	=	13,39
H_5	=	31,198	=	1,37
O	=	600,000	=	26,29
N_4	=	354,080	=	15,51
$\dot{Cu}_2$	=	991,400	=	43,44
		2282,418	=	100,00.

E. u. Md.

LIV.

Nachträgliche Bemerkung über das Brod im Torfmoore, von dem in Bd. VII. p. 49 dieses Journals die Rede war.

Vom

Prof. HÜNEFELD,

in Greifswald.

Die in dem Torfmoore bei **Borreby** in Schonen gefundenen brodförmigen Massen (*s. a. a. O.*) enthielten 16,8 Harz, 40,0 asphaltartiges Harz, 2,2 Wachs, 38,0 einer kohligen Substanz mit Spuren von Humus, und 3,0 Eisenoxyd und Gips (*s. a. a. O.*). Professor **Berzelius** bemerkt hierbei in seinem

16. Jahresbericht: „Eine solche Verwandlung der Bestandtheile des Brodes in Harz hat wenig Wahrscheinliches für sich.“ Wir wissen nicht viel Bestimmtes von dem verlangsamten Verwandlungsprocess der organischen Substanzen, wie er in der Erde dem stärkeren Einfluss der Atmosphäre entrückt, und zwar bei der verschiedenen Beschaffenheit derselben stattfindet. Die sorgfältigsten und ausgedehntesten Untersuchungen hierüber, in Bezug auf die thierische Substanz, haben wir von Orfila und Lesueur (*Traité des exhumations juridiques*), in Bezug auf die pflanzliche Substanz ist es der Vermoderungs- und Torfbildungsprocess, welcher der Frage zur Grundlage dient. Hiervon will ich nun Folgendes anführen: 1) Nach Braconnot's Untersuchung eines vermoderten Getreides (*s. Berzelius, Jahresb. 8. p. 299*) enthielt dasselbe 26,5 Ulmin oder Moder, 42,0 Moderkalk mit phosphorsaurem Kalk und Eisenoxyd, 30,0 einer kohligen Substanz, gewöhnlicher Moderkohle, 1,5 Salzen und einer fettartigen Materie. 2) Man hat nicht selten in verschiedenen Dammerden 8, 9 — 12 p.C. harziger und wachsartiger Substanz gefunden; es ist die Frage, ob diese immer von dem Harz- und Wachsgehalt der zur Dammerde gewordenen Pflanzen herrührte? 3) Einhof (*s. Gehlen's Journ. f. Chem. III. 4. 1804. p. 402*) bemerkt in Bezug auf die Torfbildung, dass zuweilen eine besondere Verbindung des Kohlenstoffes, Wasserstoffes und Sauerstoffes, und aus der Vereinigung dieser Grundstoffe ein dem Erdharz ähnlicher Körper entstehe. Wiegmann (*s. üb. die Enst., Bild. u. d. Wesen des Torfs. 1837. pag. 20*) sagt, dass sowohl Sprengel als er noch in jeder der von ihnen analysirten zahlreichen Torfarten, den weissen Moostorf ausgenommen, Erdharz, Wachs und Harz gefunden haben. Ich habe selbst vor kurzem verschiedene hiesige Torfe mittelst Alkohol und Aether auf Harzgehalt untersucht, und in einigen nicht unbedeutende Antheile, zwischen 4 — 5 p.C., gefunden. 4) Nach den neuesten und wohlbegründeten Combinationen über die Steinkohlen und ähnliche Gebilde ist es sehr wahrscheinlich, dass ihr ursprünglicher Zustand Moor war. Endlich 5) ist zu bemerken, dass der Torf nach den verschiedenen Jahresstichen, ja selbst in den verschiedenen Schichten eines und desselben Torfmoores, sehr verschieden ist.

Ich glaube daher, dass es nicht wenig, sondern viel Wahrscheinliches für sich habe, dass sich während der 800 Jahre *(vergl. unt.)*, welche die Brode im Torfmoore gelegen haben mögen, die Bestandtheile des Brodes zu einem grossen Theil in eine harzige Masse verwandelt haben konnten, mindestens die angegebenen Bestandtheile keinen Grund enthalten können, das Brodgewesensein zu bezweifeln; denn in jenem vermoderten Getreide war kein Amylon und kein Kleber mehr, und Erdharz ist ein unzweifelhaftes Product des Vermoderungsprocesses in der Erde. Auch sagt Wiegmann *(s. a. a. O. p. 66)* von dem grünenden Zweige eines Apfelbaumes, welchen er zersägt und zerspaltet, erst in die unterste Schicht seines künstlichen Torfes $\frac{3}{4}$ Jahre verbarg, dann in ein Gemenge von Töpferthon und zerfallenem Schwefelkies, welches zuweilen mit einem concentrirten Torfaufguss begossen wurde, auf längere Zeit steckte, dass er sehr einem bituminösen Holze geglichen habe.

Das bisher Gesagte mag immerhin den Zweifel gegen das Brodgewesensein nicht heben, in Verbindung aber mit dem Umstande, dass die von mir untersuchte braune kuchenförmige Masse nicht nur die gewöhnliche Grösse und Form der schwedischen Brode hatte, sondern auch das Loch in der Mitte, dem jener entsprach (man bäckt nämlich in Schweden das nicht gegesäuerte Brod gewöhnlich für längere Zeit in Vorrath und reiht es an einer langen Stange auf, mittelst jenes Loches; so sieht man häufig den Brodvorrath bei den Dorfbewohnen an der Decke hängen), ist es mehr als wahrscheinlich, dass die zur Untersuchung gestellte Masse ursprünglich ein Mehlbrod war. Herr Prof. Nilsson sagt, dass die 5 — 6 Stück Kuchen, welche vor ungefähr 30 Jahren in dem besagten Torfmoore gefunden worden und wohl 800 Jahre alt gewesen wären, aus einer harzartigen Substanz beständen und Stückchen von eingemengtem Bernstein durch die Loupe wahrnehmen liessen. Dagegen muss ich bemerken, dass das Harz nur 56 p.C. beträgt, und dass sich an dem Brode, welches hier in Greifswald von dem Herrn Dr. v. Hagenow aufbewahrt wird, von wirklichem Bernstein nichts wahrnehmen lässt, obschon ich die fragliche Masse bei der stärkstmöglichen Vergrösserung betrachtet habe; es zeigen sich nur einige blanke harzige Puncte

oder Streifen, und was ich davon habe zur chem. Prüfung absondern können, verhielt sich wie Erdharz. Nilsson bemerkt weiter: „Dasselbe Harz, welches darin die Hauptmasse ausmacht, habe ich als Kitt zur Befestigung der Feuersteinspitzen an den Wurfspiessen gefunden. Diese Kuchen, welche von den Bauern *Pysslingebröd* genannt werden, sind von Zeit zu Zeit unter steinernen Geräthschaften gefunden worden und sind nicht blos 80, sondern mehr als 800 Jahre alt.“ Berzelius bemerkt dazu: „Nach diesen Umständen ist es also wahrscheinlich, dass die von Hünefeld analysirte Masse eine in Kuchenform gegossene Masse von dem Harzkitt gewesen ist, womit man in früheren Zeiten steinerne Spitzen und Beile an die hölzernen Griffe befestigte.“ Es würde schwer zu begreifen sein, aus welchem Grunde man dem Harzkuchen vollkommen die Form der schwedischen Brode gegeben haben würde, denn die besagten vermoderten Brode haben an der Peripherie die *Abrundung* der schwed. Brode, in der Mitte eine nach beiden Seiten ausgeschweifte Oeffnung und zwischen dieser und der Peripherie die Runzeln der Brode; kurz, ganz entschieden, die vollkommenste gestaltliche Gleichheit mit den schwedischen Landbroden. Die Substanz des vermoderten Brodes (ob es ganz und gar ein Mehlbrod, oder auch zum Theil ein Rindenbrod gewesen sei, will ich unentschieden lassen) brennt zwar an dem Lichte mit Flamme und riecht theils etwas nach Asphalt, theils etwas nach Birkenempyreuma, letzteres entwickelt sich schon beim Reiben, aber es schmilzt nicht und wird auch nicht klebrig. Diese Eigenschaft musste die Masse doch haben, wenn sie als harziger Kitt gebraucht worden sein sollte; es lässt sich nun aber nicht denken, dass ein wirklicher Harzkitt sich so verändert haben sollte, wie die Gemengtheile des besagten Brodes es angeben. Im Uebrigen ist es am wahrscheinlichsten, dass die Masse des Brodes nicht unmittelbar in jene Gemengtheile verwandelt, sondern ganz oder zum Theil verdrängt und derselben erdharzige und moorkohlige Substanzen substituirt wurden, was an verschiedene analoge Erscheinungen in der Erde erinnert. Ich hätte diesen an sich nicht gar wichtigen Gegenstand unerörtert gelassen, wenn ich nicht wüsste, wie gern es der allverehrte Meister unsrer Wissenschaft sieht, dass man auch bei

dem unbedeutendsten Gegenstande der eigenen Ansicht Werth behaupte, so lange man kann. Wünschenswerth ist es, dass verschiedene *Pysslingebröd* untersucht werden.

LV.

Zu dem Studium der Veränderungen, welche organische Substanzen in der Erde erleiden.

Vom
Prof. HÜNEFELD,
in Greifswald.

Herr Bauinspector Lübke in Stralsund, der vor mehreren Jahren mit mir einen Aufsatz über die Anwendung des Kaliums beim Steinsprengen an dieses Journal abgab, schrieb mir am 1. Juli d. J. Das beiliegende Paquet umschliesst einen Theil einer Röhre, die vor einigen Jahren mehrere Fuss unter dem Steinpflaster in hiesiger Stadt gefunden worden ist. Wahrscheinlich hat sie hier länger als 100 Jahre gelegen, und dennoch sieht man der äusseren eben so wenig wie der inneren Fläche an, dass sie durch die Zeit gelitten habe. So wichtig diese Masse für unendlich viele technische Zwecke sein muss, so interessant scheint sie mir, da es beinahe so aussieht, als hätte sie sich nur im Laufe einer sehr langen Zeit in dieser Structur und Festigkeit ausbilden können. In einer solchen Stärke, wie das beifolgende Stück, ist es spröde, in einer geringeren aber sehr biegsam. Man kann es leicht mit einem scharfen Messer schneiden; auf der Bruchfläche hat es einen süssen Geschmack, Harz scheint es nicht zu sein, da es im Feuer nicht schmilzt u. s. w. Schon ein Jahr vorher empfing ich einen Theil des gedachten Fundes von dem Hrn. Medicinalrath Dr. v. Haselberg in Stralsund mit dem Wunsche der chemischen Prüfung. So hatte ich eine doppelte Veranlassung zu der Arbeit, die ich hier mittheile. Das oben bemerkte Stück setzt eine Röhre voraus, deren Durchmesser 2 — 3 Zoll, und deren cylindrische Höhlung 1 — 1¼ Zoll breit ist. Die Substanz ist braun, und liegt sie einige Tage im Keller, so wird sie so weich, dass sie bei der gewöhnlichen Temperatur so biegsam ist, wie Gummi elasticum bei 14 — 16° R. Es wurde ein Theil davon folgenden Versuchen unterworfen: Die zerschnittene Substanz wurde erst in kaltem Wasser einge-

weicht, dann, da sich das Wasser nur ganz schwach gelblich färbte, in dem Wasser eine Zeit lang gekocht; nur ein sehr geringer Theil löste sich auf. Das gelbe Decoct wurde zur Extractconsistenz verdampft; der süssliche Geruch und Geschmack des Fragments, mit andern Worten, die grosse Aehnlichkeit mit Syrup, war sehr auffallend; es wurde daher mit Wasser verdünnt und mit guter Hefe versetzt, an einen bis 28° R. erwärmten Ort gestellt; es trat ein, was aus allen vorläufigen Prüfungen des heissen Auszuges erwartet werden konnte; die Flüssigkeit ging in die geistige Gährung. Auch bei der Einäscherung verhielt sich das Fragment vollkommen wie Syrup; die Asche enthielt ein wenig Eisen, Gips, Kreide und Kochsalz. Das, was das kochende Wasser auch bei langer Einwirkung nicht mehr angreifen wollte, wurde mit Alkohol, Aether und Terpentinöl behandelt; diese Mittel nahmen nichts auf. Die heisse Einwirkung der Essig-, Salz- und Schwefelsäure verminderte die fragliche Substanz nicht, dagegen löste sie sich leicht in heisser Aetzlauge. Bei der Zersetzung in Feuer verhielt sich die entsyrupte Substanz dem thierischen Leim ähnlich, stank jedoch viel weniger und hinterliess eine schwer einzuäschernde Kohle; mit salpetersaurem Ammoniak eingeäschert, blieb etwas phosphorsaurer Kalk und Eisenoxyd. Alle Reactionen, welche sich aus der Behandlung der alkalischen Auflösung der fraglichen Substanz mit verschiedenen chemischen Mitteln ergaben, zeigten eine nicht geringe Aehnlichkeit mit der, ihrem Ursprunge nach noch sehr fraglichen, aus welcher die Gefässe, Arterien und Venen bestehen, und das war es vorzüglich, wodurch sie wissenschaftlicherseits mich interessirte.

Die von dem Syrup durch längeres Kochen mit Wasser befreite Substanz ist trocken nicht mehr elastisch, sondern rissig und brüchig, wird es aber wieder durch Einweichen in Wasser. Ich wusste nicht bald, was ich über die eben besprochene Substanz urtheilen sollte, bis ich mich erinnerte, dass man in den Buchdruckereien sich cylindrischer Schwärzwalzen aus thierischem Leim und Syrup bedient: mit der Annahme, dass jene Röhre von einer solchen Walze herrührte, liessen sich die Gestalt und der syrupige Auszug vereinen, jedoch nicht jene Angabe des Freundes: „wahrscheinlich hat sie län-

ger als 100 Jahre in der Erde gelegen"; denn diese Schwärzwalzen sind nach dem, was die Geschichte der Buchdruckerei davon angiebt, erst seit einigen Jahrzehnten in Gebrauch. Dass thierischer Leim eigentlich nicht mehr in der fraglichen Substanz enthalten war, spräche auch gegen gedachte Annahme; gleichwohl ist es nicht zu bezweifeln, dass der Leim jene Veränderung in der Erde annehmen könne. Da obiges Alter nicht mit Bestimmtheit ausgesprochen werden kann, so darf man die Meinung hegen, dass jener Fund wohl auch nur erst einige Jahrzehnte unter dem Pflaster gelegen haben mag, und ich kann in der That keinen Augenblick daran zweifeln, dass der fragliche Gegenstand ursprünglich eine Buchdrucker-Schwärzwalze war.

Die Sache ist in der That von wissenschaftlichem und technischem Interesse: 1) dass der Syrup in der Erde so lange sich erhalten; 2) der Leim eine so bemerkenswerthe Veränderung erlitten hat; 3) die Masse biegsam, unauflöslich im Wasser ist und aus sehr billigem Material besteht. Dass sie über der Erde, z. B. zur Bedachung, Röhrenleitung u. s. w. gebraucht werden könnte, bezweifle ich, aber zu Röhrenleitungen und ähnlichen Anwendungen in der Erde möchte sie vortrefflich dienen. In dieser technischen Beziehung würde sie am meisten mit dem Kautschuk concurriren. Die erste Aufgabe wäre nun, zu untersuchen, ob man durch einen entsprechenden Zusatz, etwa von Humus, Gerbstoff u. a. m. zu dem Leim und Syrup, dieser Masse jene Eigenschaft in kurzer Zeit geben könnte? Bisher habe ich nur den Versuch angestellt, dass ich ein Stück einer aus Leim und Syrup bereiteten Schwärzwalze in ein humusreiches, etwas feuchtes Erdreich 1 Fuss tief verscharrte und es nach 14 Tagen wieder ausgrub; es war die Masse ganz zerflossen. Ich meine, dass die künstliche schnelle Veränderung der Syrup-Leimmasse in jene schwerlich gelingen werde; anfänglich hatte ich wohl Lust, jene technische Aufgabe selbst zu verfolgen und die Bekanntmachung des vorstehenden Berichtes zurückzuhalten, aber ich gebe diesen Vorsatz auf, da ich zu wenig Hang zum speciellen Technischen habe, und überlasse den Gegenstand und die mit dem etwaigen Gelingen jener Aufgabe verknüpften Vortheile gern Andern, die mehr Interesse dafür haben.

LVI.

Ueber die Zusammensetzung der Zuckersäure.

Von

H. HESS.

(*Aus d. Bulletin scientifique publié par l'Académie des sciences de St. Petersbourg. T. 3.*)

Diese Säure, welche man durch Behandlung des Zuckers und Stärkmehls mit zwei Theilen Salpetersäure erhält, ist seit ihrer Entdeckung durch Scheele mehrfach untersucht worden. Guérin Varry fand sie zusammengesetzt aus $C_4\ H_6\ O_6$ und nannte sie *acide oxalhydrique.* Erdmann gab an, dass sie isomerisch sei mit der Weinsäure und sich mit der Zeit in Weinsäure verwandle. Er glaubte mit derselben das gewöhnliche weinsaure Kali erhalten zu haben. Bei Bereitung der Säure nach der von Erdmann angegebenen Methode erhielt ich mit derselben Salze, welche sehr abweichende Resultate gaben. Es ist aber sehr leicht durch Zusatz von Kali zu der Flüssigkeit, welche man durch Behandlung des Zuckers mit Salpetersäure erhält, so jedoch, dass die Säure im Ueberschusse bleibt, ein Salz zu erhalten, das in kaltem Wasser nur wenig, aber in heissem mehr auflöslich ist und das man durch wiederholte Krystallisationen reinigt. Erhitzt man dieses Salz, so bläht es sich stark auf und hinterlässt nach dem Glühen an der Luft eine Menge kohlensaures Kali, die 18,66 Kali auf 100 Theile des Salzes entspricht, während das weinsaure Kali 24,96 p.C. enthält. Beim Verbrennen dieses Salzes in Sauerstoffgas erhielt ich von 1,04 Grm. desselben 0,982 Kohlensäure und 0,338 Wasser. Eine kleine Menge Kohlenstoff, die vom kohlensauren Kali eingehüllt ist, entgeht der Verbrennung, ist aber zu gering, um das Resultat fehlerhaft zu machen.

Dividirt man die Menge der Kohlensäure durch die mit dem Kali in Verbindung zurückgebliebene Menge, die ein Atom darstellt, so erhält man $\frac{0,982}{0,091} = 10,7$. Es ist demnach klar, dass die richtige Zahl 11 ist, und dass das analysirte Salz 12 At. Kohlenstoff enthält. Da nun das bei der Verbindung eines Theiles des Salzes zurückbleibende kohlensaure Kali gerade hinreicht, um einen gleichen Theil des ersteren zu sättigen, so ergiebt sich, dass das analysirte Salz zwei Atome Säure auf

ein Atom Basis, und dass jedes Atom Säure sechs Atome Kohlenstoff enthält. Berechnet man dieses Resultat, so erhält man für die Zusammensetzung des analysirten Salzes:

Kali	18,66
Kohlenstoff	28,52
Wasserstoff	3,60
Sauerstoff	49,22
	100,00.

Die Analyse einer besonders bereiteten Portion des Salzes gab auf 1,6 des Salzes:

1,513 Kohlensäure und 0,519 Wasser.

1,513 Kohlensäure aber sind = 0,418359 Kohlenstoff
dazu 0,038987 Kohlenst. im kohlens. Salze
0,557346 oder 28,58%.
0,519 Wasser = 0,057667 Wasserstoff = 3,604%.

Da das Salz sauer ist, so enthielt es wahrscheinlich 1 At. Wasser. Geht man von der im Kali enthaltenen Menge Sauerstoff aus, so findet man 1 At. Wasser = 3,567%. Dividirt man aber die ganze Menge des Wasserstoffs durch die in einem Atom Wasser enthaltene Menge, so erhält man die Zahl 9, woraus sich ergiebt, dass das Salz nach der Formel $\dot{K} + 2 (C_6 H_8 O_7) + Aq$ zusammengesetzt ist. Diese giebt in 100 Th.:

	Gefunden.	Berechnet.
Kali	18,660	18,91
Kohlenstoff	28,520	29,44
Wasserstoff	3,206	3,20
Wasser	3,567	3,60
Sauerstoff	46,047	44,85
	100,000	100,00.

Um die Säure im wasserfreien Zustande analysiren zu können, liess ich das Salz mit einem Ueberschusse von Bleioxyd sieden. Das gewaschene und getrocknete Bleisalz enthielt auf 100 Theile 23,84 Säure. 2,73 Grm. desselben, welche 0,6508 Säure enthielten, gaben bei der Analyse 0,876 Kohlensäure und 0,247 Wasser. Diess giebt:

	Gefunden.	Berechnet.	Atome.	
Kohlenstoff	37,21	37,94	6 =	458,64
Wasserstoff	4,21	4,13	8 =	49,92
Sauerstoff	58,58	57,93	7 =	700,00
	100,00	100,00	1 =	1208,56.

Die Säure giebt also dieselbe Zusammensetzung wie die wasserfreie Schleimsäure = $C_6\ H_{10}\ O_8$, welche Formel von Berzelius aufgestellt und durch andere Chemiker bestätigt worden ist. Man weiss überdiess, dass diese Säure durch Abdampfen ihrer Lösung löslich wird und Malaguti hat bewiesen, dass diese Umwandlung ihre Sättigungscapacität nicht verändert und dass die Schleimsäure bei dieser Veränderung ihrer Eigenschaften kein Wasser abgiebt. Es ergiebt sich daraus, dass die Zuckersäure nicht durch eine Zersetzung der Schleimsäure entstanden ist.

Ferner wird das Gummi repräsentirt durch $C_{12}\ H_{22}\ O_{11}$,
der wasserfreie Zucker durch $C_{12}\ H_{20}\ O_{10}$.

Durch die Wirkung der Salpetersäure erhält man:
aus Gummi $C_6\ H_{10}\ O_8$,
aus Zucker $C_6\ H_8\ O_7$.

Es findet also zwischen den beiden Producten der nämliche Unterschied statt, wie zwischen den ursprünglichen Substanzen. Aus den Erfahrungen von Fremy aber, die durch Liebig und Pelouze bestätigt worden sind, wissen wir, dass man durch die Aetherbildung 1 Atom Wasser aus der Zusammensetzung der Schleimsäure entfernen kann. Diese Thatsache scheint mir zu beweisen, dass die organischen Substanzen ein Atom Wasser, als solches, aber in einer innigeren Verbindung als das sogenannte salinische Wasser, enthalten können. Vielleicht ist die Zeit nicht mehr sehr fern, wo wir nach Erlangung genauer Kenntniss dieses Verbindungszustandes im Stande sein werden, ein Atom Wasser aus dem Gummi abzuscheiden und dasselbe in gewöhnlichen Zucker zu verwandeln.

LVII.

Ueber die Zuckersäure.

Von

M. C. J. THAULOW *).

(Aus den Ann. der Pharmacie. August 1838.)

Eine jede chemische Untersuchung, sei sie von einem noch so ausgezeichneten Chemiker ausgeführt, gewinnt an Zuverläs-

*) Wir verdanken Hrn. Dr. Thaulow in der obigen Abhandlung die Auseinandersetzung einer Reihe von wichtigen und für die

sigkeit und also an wissenschaftlichem Werth, wenn ein Zweiter bei der Wiederholung der Arbeiten zu denselben Resultaten gelangt. Bei manchen Untersuchungen ist eine solche Controle durchaus nothwendig, wie sich diess aus den verschiedenen Resultaten ergiebt, die man bei der Untersuchung der Producte der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Zucker erhalten hat, wobei sich bekanntlich, ausser Kleesäure, eine eigenthümliche Säure bildet, welche schon seit Scheele's Zeit zu wiederholten Malen der Gegenstand der Untersuchungen der Chemiker gewesen ist.

Nach Hrn. Guérin Varry wird die Zusammensetzung dieser Säure durch die Formel $C_4\ H_8\ O_6$ ausgedrückt, wonach sie die Bestandtheile von 1 At. Weinsäure und 1 At. Wasser enthält. Hr. Varry nannte sie Hydroxalsäure. Hr. Prof. Erdmann schloss aus der Analyse eines Bleisalzes, welches diese Säure bildet, dass sie identisch sei mit einer Modification der Weinsäure, die Hr. Braconnot zuerst durch Schmelzen der gewöhnlichen Weinsäure erhalten hatte und die Hr. Fremy Metaweinsäure nannte. Diese Metaweinsäure ist im freien Zustande durch ihre Eigenschaft ausgezeichnet, durch Aufnahme von Wasser wieder in gewöhnliche Weinsäure überzugehen, und da Weinsäure und Hydroxalsäure die gemeinschaftliche Fähigkeit besitzen, mit Kali ein in Wasser schwer lösliches saures Salz zu bilden, so gab diess den Herren Erdmann und Liebig Veranlassung, beide für identisch zu halten.

Später ist von Hrn. Hess in Petersburg durch eine neue

organische Chemie erfolgreichen Thatsachen; sie beweisen auf eine unzweifelhafte Art die Existenz von Säuren, welche, ohne basische Salze zu bilden, sich mit mehreren Atomen Metalloxyd verbinden können, so dass also die Bestimmung des wahren Atomgewichts einer Säure die Feststellung gewisser Bedingungen nothwendig macht, deren Beachtung bei den Mineralsäuren überflüssig war. Die Ursachen der Isomerie mancher organischen Säuren werden mit einer genaueren Erforschung ihres wahren Atomgewichts für uns vollkommen klar werden, und diess ist unstreitig in dem gegenwärtigen Augenblicke eine der wichtigsten Aufgaben, deren Lösung wir entgegensehen müssen, ehe die Theorie weitere Fortschritte machen kann. Ich habe bei dieser Gelegenheit das Vergnügen gehabt, die Sorgfalt, Umsicht und Genauigkeit anzuerkennen, mit welcher Hr. Dr. Thaulow diese Untersuchung begonnen und vollendet hat.

J. Liebig.

Untersuchung bewiesen worden, dass diese beiden Säuren, Hydroxalsäure und Weinsäure, wesentlich verschieden in ihrer Zusammensetzung sind; das Atomgewicht derselben ist von Hrn. Hess aus der Analyse des sauren Kalisalzes abgeleitet und für die Zusammensetzung der Säure von diesem ausgezeichneten Chemiker die Formel C_6 H_8 O_7 festgesetzt worden. Mit Hrn. Hess's Untersuchung sind aber die so abweichenden Resultate der Chemiker, die darüber gearbeitet haben, nicht aufgeklärt; es blieb immer noch zweifelhaft, ob sich durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker oder Stärke nicht zwei oder drei verschiedene Säuren bilden, deren Vorhandensein in dem einen oder andern Falle die Ursache der Differenzen zugeschrieben werden konnte.

Diese Gründe zusammengenommen sind die Veranlassung zu den Versuchen gewesen, die ich jetzt beschreiben will.

Bei der Darstellung der Zuckersäure *) wurde auf folgende Weise verfahren. Die durch Kochen von Zucker mit verdünnter Salpetersäure nach der bekannten Vorschrift erhaltene saure Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kalk versetzt, bis keine Zersetzung mehr stattfand, nach der Trennung von kohlensaurem Kalk der in der Auflösung befindliche zuckersaure Kalk durch neutrales essigsaures Bleioxyd zersetzt und das niedergeschlagene schwerlösliche zuckersaure Bleioxyd nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die erhaltene wässrige Säure wurde, nachdem der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Kochen entfernt war, mit überschüssigem Kali einige Zeit gekocht, wobei sich die Flüssigkeit stark bräunte und eine kleine Menge einer schwarzen pulverigen Masse absetzte (Ulminsäure?). Nach dem Filtriren wurde das freie Kali mit Essigsäure neutralisirt und alsdann von Neuem die Zuckersäure als zuckersaures Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag wurde einige Zeit mit der Flüssigkeit erwärmt, da dieser sich alsdann besser auswaschen liess. Das zuckersaure Bleioxyd wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die erhaltene wässrige Säure durch Eindampfen concentrirt. — Nach mehreren wiederholt angewendeten Methoden zur Dar-

*) Ueber die Benennung dieser Säure siehe Berzelius's Lehrbuch der Chemie Bd. 8. S. 25.

stellung der Säure gelangte ich nach dieser Methode am schnellsten zum Ziele.

Die ziemlich concentrirte Säure wurde zur Hälfte mit Kali gesättigt und das nach einigen Tagen gebildete krystallisirte Salz durch Kochen mit etwas Blutkohle gereinigt. Auf diese Weise wurde ein schönes blendend weisses krystallisirtes Salz erhalten.

0,920 Gr. des bei 100° getrockneten Kalisalzes lieferten beim Verbrennen und Behandeln mit Schwefelsäure 0,321 Gr. schwefelsaures Kali = 0,173 Kali = 18,86 p.C.

0,769 Gr. desselben Salzes, bei 100° getrocknet, lieferten ferner beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,817 Gr. Kohlensäure = 29,38 p.C. Kohlenstoff und 0,262 Gr. Wasser = 3,78 p.C. Wasserstoff *).

Diese Resultate stimmen mit den von Hrn. Hess **) gefundenen überein und führen zu folgender Formel:

		Berechnet.	Gefunden.	Analyse v. Hess.
C_{12} =	917,22 —	29,403 —	29,38 —	28,52
H_{18} =	112,31 —	3,600 —	3,78 —	3,60
O_{15} =	1500,00 —	48,086 —	47,98 —	49,22
KO =	589,92 —	18,911 —	18,86 —	18,66
	3119,45 —	100,000 —	100,00 —	100,00.

Die rationelle Formel für das Kalisalz ist hiernach ausser allen Zweifel gesetzt; es handelt sich nur noch um die theoretische Zusammensetzung und also um das Atomgewicht der mit dem Kali verbundenen Säure. — Das Kalisalz wird in einer stark sauren Flüssigkeit gebildet, und die Auflösung des Salzes reagirt stark sauer. Hr. Hess nimmt daher an, dass dieses Salz ein saures Salz sei, dass es also 2 At. Säure enthalte und ferner 1 At. Wasser, nach welcher Ansicht die Zusammensetzung durch die Formel $2(C_6\ H_8\ O_7) + KO + H_2O$ ausgedrückt würde. Die Zusammensetzung der Säure würde hiernach $C_6\ H_8\ O_7$ sein und diese also eine isomerische Verbindung der wasserfreien Schleimsäure bilden. Aus der Analyse eines Bleisalzes glaubt Hr. Hess gleichfalls diese Zusammensetzung ableiten zu müssen.

Um das wahre Atomgewicht der Zuckersäure zu finden,

*) Verbrennungen des Kalisalzes mit Kupferoxyd gaben 28,65 p.C. Kohlenstoff, da ein Theil des Kali's mit Kohlensäure verbunden bleibt, während wiederholte Verbrennungen mit chromsaurem Bleioxyd mit der ersten Analyse stimmten.

**) Ann. der Pharm. Bd. XXVI. Heft 1.

bemühte ich mich, andere Salze dieser Säure darzustellen; allein von den auflöslichen Salzen wollte, ausser dem oben erwähnten Kalisalze, kein einziges krystallisiren, und die zu Atomgewichtsbestimmungen zweckmässigsten Salze, wie Silbersalze und einige andere, liessen sich der leichten Zersetzbarkeit wegen nicht anwenden, so wie überhaupt die Schwierigkeit, die namentlich Hr. Erdmann bei der Untersuchung dieser Säure gefühlt hat, darin liegt, dass die Säure sehr schwer krystallisirbare Salze bildet, während die schwer löslichen durch Wasser zersetzt werden, so dass schwierig Verbindungen von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelangte ich doch endlich auf folgende Weise zum Ziele:

Eine Auflösung des reinen krystallisirten Kalisalzes wurde mit einem ziemlichen Ueberschuss von aufgelöstem essigsauren Bleioxyd einige Zeit gekocht und alles zu einem dicken Brei eingedampft; es entwickelte sich während des Kochens eine Menge freier Essigsäure. Der schwere etwas körnige Niederschlag wurde nun durch Waschen mit Wasser vom überschüssigen essigsauren Bleioxyd und dem gebildeten essigsauren Kali befreit. Das erhaltene Bleisalz liess sich leicht auswaschen und war so unauflöslich, dass das Waschwasser kaum sichtbar von Schwefelwasserstoff gebräunt wurde.

0,770 Gr. des bei 100° getrockneten Bleisalzes lieferten beim Verbrennen 0,491 Gr. Bleioxyd und 0,095 Gr. metallisches Blei = 0,593 Bleioxyd = 77,014 p.C.

Ferner wurden beim Verbrennen desselben Bleisalzes mit Kupferoxyd erhalten von 1,028 Gr. Bleisalz, 0,371 Kohlensäure und 0,065 Gr. Wasser, also 9,980 p.C. Kohlenstoff und 0,702 p.C. Wasserstoff.

In dem oben beschriebenen Kalisalze sind nach der Analyse 29,38 Kohlenstoff verbunden mit 18,86 Kali = 914,220 Kohlenstoff mit 589,92 Kali oder 12 Atome Kohlenstoff mit 1 At. Kali. In dem Bleisalze derselben Säure sind 9,98 Kohlenstoff, verbunden mit 77,014 Bleioxyd = 914,22 Kohlenstoff mit 69,725 Bleioxyd oder 12 At. Kohlenstoff mit 5 At. Bleioxyd. Die Analyse des Bleisalzes führt demnach zu folgender Formel:

			Berechnet.		Gefunden.
C_{12}	= 917,220	—	10,133	—	9,980
H_{10}	= 62,397	—	0,689	—	0,702
O_{11}	= 1100,000	—	12,151	—	12,304
5PbO	= 6972,500	—	77,027	—	77,014
	9052,117	—	100,000	—	100,000.

Das Bleisalz war völlig rein; um aber über die Zusammensetzung keinen Zweifel zu lassen, suchte ich das Salz mit der reinen Säure darzustellen; diese wurde nämlich mit einem Ueberschuss von aufgelöstem neutralen essigsauren Bleioxyd auf dieselbe Weise behandelt, wie oben von dem Kalisalz angeführt ist, und so ein Bleisalz erhalten, welches genau die erwähnte Zusammensetzung hatte. 0,8175 Gr. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,629 Bleioxyd oder 76,991 p.C. Ferner wurden erhalten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 9,99 p.C. Kohlenstoff und 0,700 p.C. Wasserstoff:

Also		Berechnet.		Gefunden.
C_{12}	—	10,133	—	9,990
H_{10}	—	0,689	—	0,700
O_{11}	—	12,151	—	12,319
5PbO	—	77,027	—	76,991
		100,000	—	100,000.

Aus diesen Resultaten geht offenbar hervor, dass, obgleich die Analysen vom Kalisalze vollkommen mit der Analyse von Hrn. Hess übereinstimmen, das von Hrn. Hess angenommene Atomgewicht der Zuckersäure doch nicht das richtige sein kann. Das Kalisalz kann nämlich nicht als ein saures Salz angesehen werden, da im Bleisalz gleichfalls auf 12 At. Kohlenstoff, also auf dieselbe Anzahl Säure-Atome, 5 At. Bleioxyd vorhanden sind.

Nach der von Hrn. Liebig aufgestellten Ansicht über die Constitution der organischen Säuren *) führen die vorliegenden Data zu folgenden Schlüssen: Das Kalisalz enthält 1 At. Kali; dieses hat bei seiner Vereinigung mit der Säure 1 At. Wasser in der Säure vertreten; das Bleisalz enthält 5 At. Bleioxyd und diese haben 5 At. Wasser in der Säure vertreten. Es müssen also 5 At. Wasser in der Säure in einem solchen Zustande vorhanden sein, dass diese durch Metalloxyd ersetzt, vertreten werden können; sie müssen also ausserhalb dem Radical sein.

*) Ann. der Pharm. Bd. XXVI. Heft 2.

Nach dieser Ansicht stimmen die Analysen vollkommen mit der Theorie:

Zuckersaures Kali $C_{12}H_{18}O_{15} + KO = C_{12}H_{10}O_{11} + 4\,aq. + KO$
Zuckersaures Bleioxyd $= C_{12}H_{10}O_{11} + 5PbO$
also Zuckersäure $C_{12}H_{20}O_{16} = C_{12}H_{10}O_{11} + 5\,aq.$

Die Zuckersäure ist hiernach eine fünfatomige Säure, d. h. eine Säure, die 5 At. Basis sättigt; ihre Zusammensetzung ist $C_{12}H_{20}O_{16} = C_{12}H_{10}O_{11} + 5\,aq.$ und ihr Atomgewicht also $2079{,}617 + 562{,}4 = 2642{,}017$.

Diese Resultate, zu denen meine mit aller Sorgfalt angestellten Untersuchungen geführt haben, sind wesentlich verschieden von denen der Herren Varry und Erdmann. Ich habe mich deshalb bemüht, durch eine genaue Revision der Arbeiten dieser beiden Herren, die Ursache zu diesen Differenzen ausfindig zu machen, und sehe mich jetzt in die unangenehme Nothwendigkeit versetzt, die gefundenen Irrthümer nachzuweisen und die angeführten Facta zu widerlegen.

Hr. Varry führt in seiner Abhandlung *) an, dass derselbe zwei Analysen von zuckersauren Salzen gemacht hat, nämlich eine Analyse von einem Bleisalze und eine von einem Zinksalze. Von diesen beiden Analysen leitet nun Hr. Varry die Formel für die Säure ab, nämlich:

Säure im Bleisalz.		Säure im Zinksalz.	
C	31,35	C	33,14
H	4,08	H	3,65
O	64,57	O	63,21
	100,00		100,00.

Vergleicht man diese Zahlenverhältnisse mit einander, so findet man den Kohlenstoff um 1,79 p. C. und den Wasserstoff um 0,43 p. C. variirend, welche Differenz aber viel zu gross ist, um die Analysen als richtig benutzen zu können und um hieraus die Zusammensetzung der Säure abzuleiten. Dass das Mittel von diesen Analysen der Formel $C_4\,H_8\,O_8$ ziemlich nahe kommt, ist also ganz zufällig.

Hr. Varry beschreibt nicht, auf welche Weise das Bleisalz, mit welchem er die Analyse vorgenommen, dargestellt worden ist, so dass mir eine vergleichende Wiederholung der Analyse des Bleisalzes nicht möglich war. Dagegen habe ich aber

*) *Annales de Chim. et de Phys. T. LII. p. 318.*

das Zinksalz genau auf die von Hrn. Varry angeführte Weise dargestellt und der Analyse unterworfen. Reine Zuckersäure, und zwar die nämliche Säure, mit der das oben erwähnte fünfatomige Bleisalz dargestellt war, wurde mit metallischem Zink gekocht, wobei sich das Zink unter Wasserstoffentwickelung auflöste; nachdem der grösste Theil der Säure gesättigt war, schied sich ein weisses, schweres Pulver aus, welches durch vorsichtiges Schlämmen mit Wasser vom überschüssigen metallischen Zink getrennt wurde.

Das so erhaltene zuckersaure Zinkoxyd war unlöslich in Wasser und liess sich daher gut auswaschen; in freier Zuckersäure war es sehr leicht löslich. Alles diess stimmt ganz genau mit dem, was Hr. Varry über die Bildung und die Eigenschaften des hydroxalsauren Zinkoxyds anführt.

Hr. Varry giebt aber für die Zusammensetzung dieses Zinksalzes an: entsprechend der Formel

Säure	68,98	3 At. Säure		12 At. Kohlenstoff
Zinkoxyd	24,64	2 — Zinkoxyd	oder	20 — Wasserstoff 19 — Sauerstoff
Wasser	6,38	2 — Wasser		2 — Zinkoxyd.
	100,00.			

Mit dieser von Hrn. Varry angeführten Zusammensezzung stimmt meine Analyse von demselben Salze durchaus nicht.

0,141 Gr. zuckersaures Zinkoxyd, bei 100° getrocknet, lieferten beim Verbrennen in einem flachen Porcellanschälchen 0,041 Zinkoxyd = 29,08 p.C.

0,090 Gr., auf dieselbe Weise verbrannt, lieferten 0,0262 Gr. Zinkoxyd = 29,11 p.C.

0,241 Gr. des nämlichen Salzes, bei 100° getrocknet, lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd

0,229 Gr. Kohlensäure = 26,28 p.C. Kohlenstoff

und ferner

0,0664 Gr. Wasser = 3,06 p.C. Wasserstoff.

Es sind demnach in diesem Salz 26,28 Kohlenstoff verbunden mit 29,11 Zinkoxyd, d. i. 12 Atome Kohlenstoff mit 2 At. Zinkoxyd. Die Analyse führt demnach zur Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	=	26,79	26,28
H_{16}	=	2,92	3,06
O_{14}	=	40,99	41,55
2ZnO	=	29,30	29,11
		100,00	100,00.

Leider giebt Hr. Varry die bei der Elementar-Analyse gefundenen Zahlen nicht an, so dass ein möglicher Rechnungsfehler nicht nachzuweisen ist. Ferner weiss man auch nicht, ob die 2 Atome Wasser, welche Hr. Varry in dem Zinksalz annimmt, wirklich als Wasser abgeschieden und bestimmt wurden, oder ob diess eine blosse Annahme ist, um die gefundene Zusammensetzung des Salzes mit der angenommenen Zusammensetzung der Säure in Einklang zu bringen. Gesetzt auch, dass die 2 Atome Wasser, welche durch 2 Atome Zinkoxyd ausgeschieden sind, bei gewöhnlicher Temperatur in der Verbindung geblieben wären, so hätte Hr. Varry dennoch 27,2 p.C. Zinkoxyd finden müssen. Bekanntlich wird der Sauerstoff in den organischen Verbindungen nicht direct bestimmt; es ist daher einleuchtend, dass bei Bestimmung der quantitativen Verhältnisse der Bestandtheile einer Säure, welche nicht für sich analysirt werden kann, ein grosser Fehler, aus einer ungenauen Bestimmung der Menge der Basis in dem zu analysirenden Salze, entstehen kann.

Vergleicht man die Zusammensetzung des hier beschriebenen Zinksalzes mit der Zusammensetzung des oben angeführten Kali- und Bleisalzes, so ergiebt es sich, dass das Zinksalz ein zweiatomiges zuckersaures Zinkoxyd ist und dass 2 Atome Zinkoxyd 2 Atome Wasser in der Säure vertreten haben.

Zuckersäure	$C_{12}H_{20}O_{16}$	=	$\bar{C}_{12}H_{10}O_{11}$ + 5aq.
Kalisalz	$C_{12}H_{18}O_{15}$ + KO	=	$C_{12}H_{10}O_{11}$ + 4aq. + KO
Zinksalz	$C_{12}H_{16}O_{14}$ + 2ZnO	=	$C_{12}H_{10}O_{11}$ + 3aq. + 2ZnO
Bleisalz			$C_{12}H_{10}O_{11}$ + 5PbO.

Durch alle bis jetzt beschriebenen Versuche war ich schon zu der Ueberzeugung gekommen, dass die von Herrn Varry angegebene Zusammensetzung der Zuckersäure auf einem Irrthum beruhe, als ich durch die Güte des Hrn. Liebig das von Hrn. Varry selbst dargestellte hydroxalsaure Ammoniak erhielt, um durch eine genaue Analyse die Zusammensetzung

dieses Salzes auszumitteln. Das Ammoniaksalz wurde lufttrokken analysirt.

0,332 Gr. lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,386 Gr. Kohlensäure = 32;14 p.C. Kohlenstoff und 0,174 Gr. Wasser = 5,82 p.C. Wasserstoff. Diess entspricht dem Verhältniss von 12 Atomen Kohlenstoff zu 26 Atomen Wasserstoff. Die Auflösung des Ammoniaksalzes reagirt sauer; es enthält 1 Aequivalent Ammoniak und 1 Atom Wasser. Die Zusammensetzung des Salzes ist hiernach also:

	Berechnet.	Gefunden.	Nach Hrn. Varry's Formel berechnet.
C_{12}	32,11	32,14	27,63
H_{26}	5,68	5,82	5,64
O_{16}	56,01	55,84	58,73
N_2	6,20	6,20	8,00
	100,00	100,00	100,00.

Wenn man bedenkt, dass das Ammoniaksalz von Herrn Varry's eigener Hand dargestellt und also wirklich das von ihm beschriebene Salz war, so ist einleuchtend, dass Herr Varry die Zusammensetzung dieses Salzes unmöglich durch die Analyse gefunden haben kann, sondern dass vielmehr die angegebene Zusammensetzung nach der angenommenen Zusammensetzung der Hydroxalsäure berechnet ist. Diess ist auch der Fall mit den übrigen von Hrn. Varry beschriebenen hydroxalsauren Salzen, von denen gleichfalls keine Analysen angeführt werden, und deren Zusammensetzung von Herrn Varry also falsch angegeben ist.

Das zuckersaure Ammoniak ist dem oben beschriebenen zuckersauren Kali analog zusammengesetzt, indem 1 Atom Kali durch $N_2 H_6 + H_2 O = N_2 H_8 + O$ ersetzt ist, wie diess bekanntlich in allen Ammoniaksalzen der Fall ist.

Zuckersaures Kali $C_{12}\ H_{18}\ O_{15} + KO$

Zuckersaures Ammoniak $C_{12}\ H_{18}\ O_{15} + N_2\ H_8 + O$.

Es bleibt mir nur noch übrig, die Resultate des Herrn Erdmann *) mit den meinigen zu vergleichen und die möglichen Ursachen zu den Differenzen nachzuweisen.

Hr. Erdmann leitet die Zusammensetzung der beschriebenen Säure von 2 Analysen ab, die derselbe mit 2 Bleisalzen

*) Ann. d. Pharm. Bd. XXI, Heft 1.

vorgenommen hat, von denen Hr. Erdmann selbst anführt, dass diese Salze Gemenge verschiedener Sättigungsstufen waren, von denen indessen wenigstens das eine nur wenig von der Zusammensetzung eines neutralen Salzes abwich. Die beiden Bleisalze wurden auf gleiche Weise dargestellt, nur wurde das eine bei Siedhitze gefällt. Dieses Salz ist offenbar als das mit mehr constanter Zusammensetzung zu betrachten. Bei der Analyse dieses Salzes fand Hr. Erdmann folgende Zahlen:

0,362 Gr. lieferten beim Verbrennen 0,225 Gr. Rückstand mit 0,045 Blei, entsprechend 63,121 p.C. Bleioxyd.

1,006 Gr. gaben ferner beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,498 Gr. Kohlensäure und 0,112 Gr. Wasser.

Berechnet man hiernach die Zusammensetzung des Salzes, so ist diese in 100 Theilen:

Kohlenstoff	13,69
Wasserstoff	1,26
Sauerstoff	21,93
Bleioxyd	63,12
	100,00.

Diese procentische Zusammensetzung kommt in der That der procentischen Zusammensetzung des neutralen weinsauren Bleioxyds ziemlich nahe; nur enthält das weinsaure Salz weniger Bleioxyd, nämlich 62,66 p.C.

Hr. Erdmann führt selbst an, mehrmals Bleisalze mit 64 p.C. Basis erhalten zu haben. Man sieht leicht, dass diess das dreiatomige zuckersaure Bleioxyd ist, dessen procentische Zusammensetzung ziemlich nahe mit der des weinsauren Bleioxyds übereinkommt, weshalb diese Verwechselung möglich ist, wenn man von den zuckersauren Salzen nur dieses einzige Salz der Analyse unterwirft. Hätte Hr. Erdmann alle Bleisalze, die ihren Eigenschaften nach auf eine constante Verbindung schliessen liessen, mit Kupferoxyd verbrannt, so würde derselbe gefunden haben, dass diese Salze für jedes Atom Bleioxyd 2 Atome oder 1 Aequivalent Wasserstoff weniger enthielten, und zwar auf dieselbe Anzahl Kohlenstoff-Atome. Nach den seitherigen Ansichten über die Zusammensetzung der Salze war es unmöglich, in die zahlreichen Verbindungen der Zuckersäure Klarheit zu bringen.

Wenn ein anderer Chemiker zufällig das vieratomige Bleisalz analysirt hätte, so würde derselbe ganz sicher behauptet haben, dass die Säure aus $C_3 H_3 O_3$ bestehe und also Citronsäure sei oder doch mit dieser isomerisch, da das vieratomige zuckersaure Bleioxyd sich zufällig durch 4 theilen lässt, wie weiter unten gezeigt werden soll. Man sieht leicht, dass Irrthümer dieser Art unvermeidlich waren. Hr. Erdmann hat die meisten Bleisalze der Zuckersäure unter Händen gehabt. Das Bleisalz, aus welchem die Zusammensetzung der Metaweinsäure abgeleitet wurde, ist offenbar das dreiatomige; ausser diesem Salze führt Hr. Erdmann als constante Verbindungen an, ein Bleisalz mit 52,65 p.C. Basis und ein anderes mit 77 p.C. Basis. Das erstere ist das zweiatomige und das letztere das fünfatomige. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd würde Hr. Erdmann bei dem ersten Salz $C_{12} H_{16} O_{14}$ und bei dem zweiten Salz $C_{12} H_{10} O_{11}$ gefunden haben, wie ich selbst diess bei meinen Analysen gefunden habe.

Von den zuckersauren Salzen sind nun folgende untersucht:

Zuckersaures Kali	$C_{12} H_{18} O_{15} + KO$
Zuckersaures Ammoniak	$C_{12} H_{18} O_{15} + N_2 H_6 + H_2 O$
Zweiatomiges zuckers. Bleioxyd	$C_{12} H_{16} O_{14} + 2PbO$
Zweiatomiges zuckers. Zinkoxyd	$C_{12} H_{16} O_{14} + 2ZnO$
Dreiatomiges zuckers. Bleioxyd	$C_{12} H_{14} O_{13} + 3PbO$
Fünfatomiges zuckers. Bleioxyd	$C_{12} H_{10} O_{11} + 5PbO$.

Diese Zahlenverhältnisse sind der directe Ausdruck der Analysen. Da hiernach die Zuckersäure 5 Reihen von Salzen bilden kann, so ist es klar, dass man, von der Ansicht der sauren und basischen Salze ausgehend, eine ganz verschiedene Zusammensetzung der Säure finden wird, je nachdem man ein Salz aus der einen oder der anderen Reihe untersucht; es entstehen alsdann isomerische Verbindungen verschiedener Art. So ist z. B. nach dieser Ansicht im zweiatomigen Salz die Säure wasserfreie Schleimsäure; im vieratomigen Salz ist die Säure Citronsäure (Berzelius); im fünfatomigen Salz ist die Säure wasserfreie Citronsäure (Liebig). Diess kann aber nur scheinbar sein, da wir sonst in jedem Salz von derselben Säure einen ganz neuen Körper hätten. Die chemische Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, welche einen Körper mit bestimmten Eigenschaften bildet, der sich mit

andern Körpern chemisch verbinden kann und, von diesen getrennt, mit seinen vorigen Eigenschaften wieder auftritt, diese Verbindung muss fest und unveränderlich sein, d. h. das Radical dieser Verbindung muss unveränderlich sein. Aus dem Vergleich der Zusammensetzung der bis jetzt bekannten Salze der Zuckersäure ergiebt sich als unveränderliches Radical für diese Säure die Verbindung $C_{12}H_{10}O_{11}$, welche mit 5 Atomen Wasser verbunden ist; welches Wasser aber in einem eigenthümlichen Zustande darin enthalten ist, ähnlich wie das basische Wasser in den verschiedenen Phosphorsäuren und phosphorsauren Salzen. Die 5 Atome Wasser der Zuckersäure können theilweise oder vollständig durch Metalloxyde vertreten werden und so entstehen 5 Reihen von Salzen nach folgenden Formeln:

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 5$ aq. = Zuckersäure
$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 4$ aq. + 1 Metalloxyd
$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 3$ aq. + 2 MO
$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 2$ aq. + 3 MO
$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 1$ aq. + 4 MO
$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} +$ 5 MO.

Das Atomgewicht der Säure bleibt unverändert, wenn es z. B. auch gelingen sollte, durch Silberoxyd oder durch eine andere Basis noch 1 Atom Wasser in der Säure zu vertreten; die Zusammensetzung würde dann $C_{12}H_8O_{10} + 6$ aq. = $C_{12}H_{10}O_{11} + 5$ aq. = $C_{12}H_{20}O_{16}$ sein. Man sieht leicht, dass nach dieser Theorie die verschiedenen Verbindungen der nämlichen Säure mit den Basen sich einfach an einander reihen lassen, während nach der andern Ansicht ein beständiger Streit über Isomerien stattfinden muss.

Die scheinbare Anomalie in der Zusammensetzung der Zuckersäure als eine Säure, die 5 Atome Basis sättigt, verschwindet bei Betrachtung folgender Zusammenstellung:

(Liebig) Meconsäure $C_{14}\ H_2\ O_{11} + 3$ aq. oder 3 MO
(Liebig) Citronsäure $C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 3$ aq. oder 3 MO
(Dumas) Orcin $C_{36}\ H_{16}\ O_3 + 5$ aq. oder 5 MO
Zuckersäure $C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 5$ aq. oder 5 MO.

In den oben erwähnten Salzen der Zuckersäure bildet das Bleioxyd die Salze mit der grössten Menge Basis, während das Kali, das Ammoniak oder vielmehr das Ammoniumoxyd und das Zinkoxyd nur Salze mit einem Atom oder höchstens

mit 2 Atomen fixer Basis bilden. Um diess zu erklären, muss man, der Ansicht des Hrn **Liebig** folgend, die Ursache in der verschiedenen Leichtigkeit suchen, mit welcher die Metalloxyde ihren Sauerstoff abgeben, so dass das abgeschiedene Wasser eigentlich erst gebildet wird durch den Sauerstoff des Metalloxyds und den Wasserstoff der Säure. Ein Theil des Wasserstoffs der Säure muss also ausserhalb dem Radical sein, und von der Anzahl dieser Wasserstoff-Atome hängt die Fähigkeit der Säure ab, sich mit einem Atom oder mit mehreren Atomen Metall zu verbinden. Die organischen Säuren bilden nach dieser Ansicht eine Art von Wasserstoffsäuren.

Zuckersäure $C_{12}H_{20}O_{16} = C_{12}\ H_{10}\ O_{16} + H_{10}$
Einatomiges zuckers. Salz $= C_{12}\ H_{10}\ O_{16} + H_8 + 1\ M.$
Zweiatomiges zuckers. Salz $= C_{12}\ H_{10}\ O_{16} + H_6 + 2\ M.$
Dreiatomiges zuckers. Salz $= C_{12}\ H_{10}\ O_{16} + H_4 + 3\ M.$
Vieratomiges zuckers. Salz $= C_{12}\ H_{10}\ O_{16} + H_2 + 4\ M.$
Fünfatomiges zuckers. Salz $= C_{12}\ H_{10}\ O_{16} + 5\ M.$

In der Zuckersäure sind offenbar von den 20 Atomen Wasserstoff 10 Atome, also die Hälfte, in einem anderen Zustande enthalten, wie die übrigen 10 Atome, welche dem unveränderlichen Radical angehören. Bei der Vereinigung mit einem Metalloxyd tritt 1 Aequivalent Metall an die Stelle von 1 Aequivalent oder 2 Atomen Wasserstoff, und der Sauerstoff des Metalloxyds bildet mit diesem Wasserstoff Wasser, welches abgeschieden wird; dieses Wasser bleibt mitunter als Krystallwasser in der Verbindung, kann dann aber allemal bei höherer Temperatur ausgetrieben werden.

Ob diese Betrachtungsweise die richtige ist, wird die Zukunft entscheiden; sie erklärt wenigstens, wie mir scheint, genügend, warum das Bleioxyd, das Silberoxyd mehr Wasser auszuscheiden im Stande sind, wie die Alkalien, die doch, nach dem früheren Begriff der Neutralität, grade die stärksten Basen sein sollten. Die Ausscheidung des Wassers bei der Verbindung der Säure mit mehr Basis ist Factum und diess lässt sich namentlich bei den Salzen der Zuckersärue schön verfolgen; es ist also unsere Aufgabe, zu erklären, auf welche Weise diess vor sich geht.

Aus der vorhergehenden theoretischen Entwickelung geht hervor, dass das Radical der Zuckersäure ist $C_{12}\ H_{10}\ O_{16}$

verbunden mit 5 Atomen Wasser, welche nur durch Basen vertreten werden können, oder nach Hrn. Liebig's Theorie der organischen Wasserstoffsäuren $C_{12}H_{10}O_{16}$, verbunden mit 10 Atomen Wasserstoff, die durch 5 Atome Metall vertreten werden unter Abscheidung von 5 Atomen Wasser.

Um die Zuckersäure vollständig zu charakterisiren, bleibt mir noch übrig, die Reactionen derselben anzuführen; diese sind die nämlichen, welche Hr. Guérin Varry von der *acide oxalhydrique* angiebt. Hr. Varry scheint alle Versuche hierüber mit grosser Sorgfalt und mit grosser Zeitaufopferung angestellt zu haben, die Elementar-Analysen ausgenommen.

Die Auflösung der Zuckersäure, die bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnte, hat einen angenehm sauren Geschmack und röthet stark Lakmus. Die Salze mit 1 Atom fixer Basis sind mehr oder weniger leicht auflöslich in Wasser, die mit mehreren Atomen fixer Basis sind schwer löslich bis unlöslich in Wasser. In freien Säuren, namentlich in freier Zuckersäure, sind alle löslich; bei den Salzen mit mehreren Atomen fixer Basis gehört natürlich viel mehr Säure dazu, um sie aufzulösen, da erst ein einatomiges Salz gebildet wird, welches sich dann in der überschüssigen Säure auflöst. Mit Kali bildet die Zuckersäure ein in vierseitigen Prismen mit gerader Endfläche krystallisirendes Salz, dessen Auflösung sauer reagirt; wird eine Auflösung dieses Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so wird das Silberoxyd nach und nach reducirt; beim Erhitzen geschieht diess sogleich. Mit Barytwasser und Kalkwasser bringt die Zuckersäure weisse Niederschläge hervor, die bei überschüssiger Säure wieder verschwinden; daher entsteht in den Auflösungen von Chlorbaryum und Chlorcalcium kein Niederschlag durch freie Zuckersäure. Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird die Zuckersäure zersetzt in Kleesäure, Kohlensäure und Wasser; durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd, in Ameisensäure, Kohlensäure und Wasser.

Wird freie Zuckersäure mit einigen Tropfen von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entsteht kein Niederschlag; beim Erhitzen wird aber das Silberoxyd reducirt, und wenn vorher einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren, so legt sich das metallische Silber als ein schöner Metallspiegel an

das Glas und versilbert dasselbe in einigen Augenblicken vollständig. Durch diese Eigenschaft, so wie durch das Verhalten gegen Kali, Kalk, Baryt und Bleioxyd ist die Zuckersäure leicht zu erkennen und von den übrigen organischen Säuren zu unterscheiden.

Nachschrift.

Seit dem Erscheinen der beiden vorstehenden Abhandlungen habe ich mich mit neuen Versuchen über die Zuckersäure beschäftigt, und es war meine Absicht, die erhaltenen Resultate der Mittheilung der Arbeiten der Herren Hess und Thaulow anzuschliessen. Ich sehe mich jedoch genöthigt, meine Bemerkungen noch zurückzuhalten, da mir meine neuesten Versuche wieder zu einigen Zweifeln Veranlassung gegeben haben, die eine nochmalige Revision der ganzen Untersuchung nothwendig machen, welche, um entscheidende Resultate zu geben, längere Zeit in Anspruch nehmen dürfte. Nur die einzige Bemerkung möge hier Platz finden, dass die Versuche der Herren Hess und Thaulow mit der Zuckersäure in dem krystallisirbaren Kalisalze angestellt worden sind, während ich, in der allerdings irrigen Meinung, dieses Salz sei Weinstein, dasselbe immer sorgfältig aus den eingedampften Auflösungen des Salzes entfernte, aus welchen ich die von mir untersuchte Säure darstellte.

Erdmann.

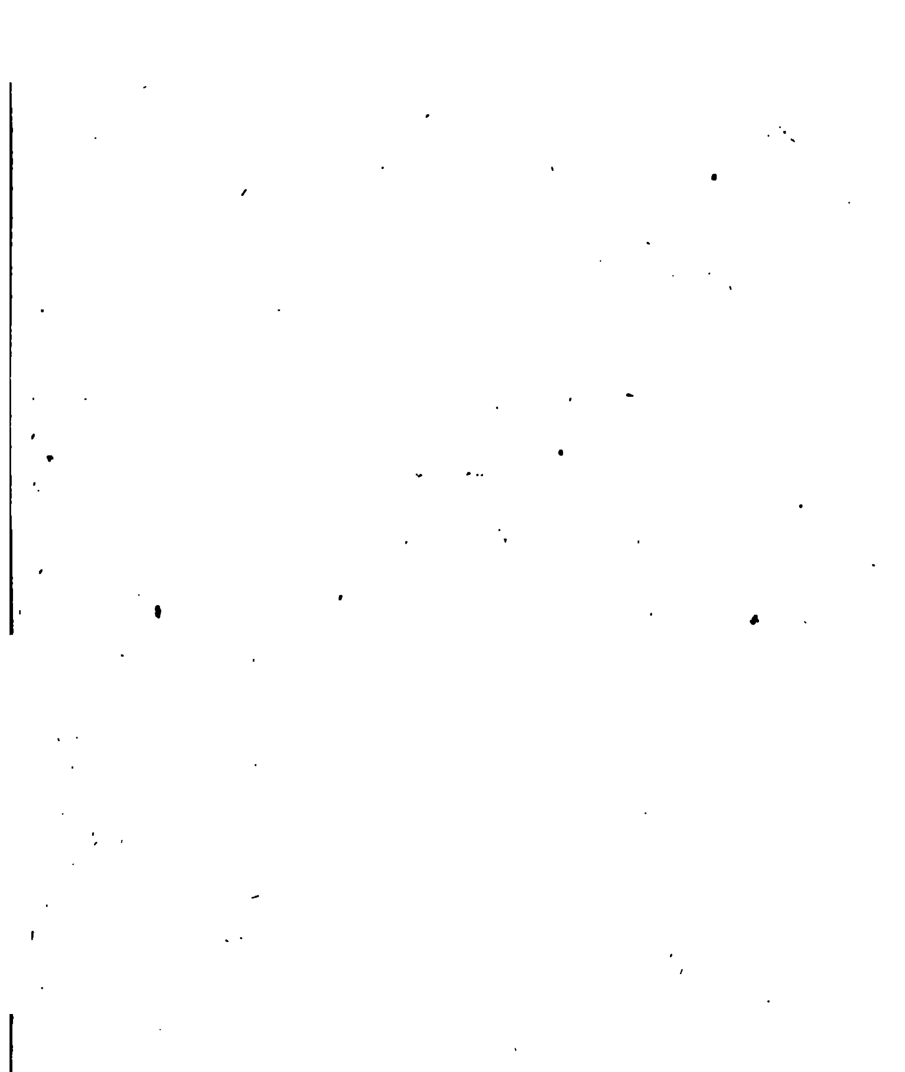
REGISTER

UBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1 8 3 8.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND XIII—XV.



A.

*) *Nw.* bedeutet Literarische Nachweisungen.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

K.

L.

M.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Z.

Guss und Druck von **Friedrich Nies** in Leipzig.

[illegible] Friedrich Nies in Leipzig



